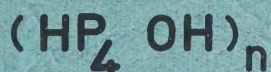


Wolfgang Michel

AMORPHE PHOSPHORKÖRPER

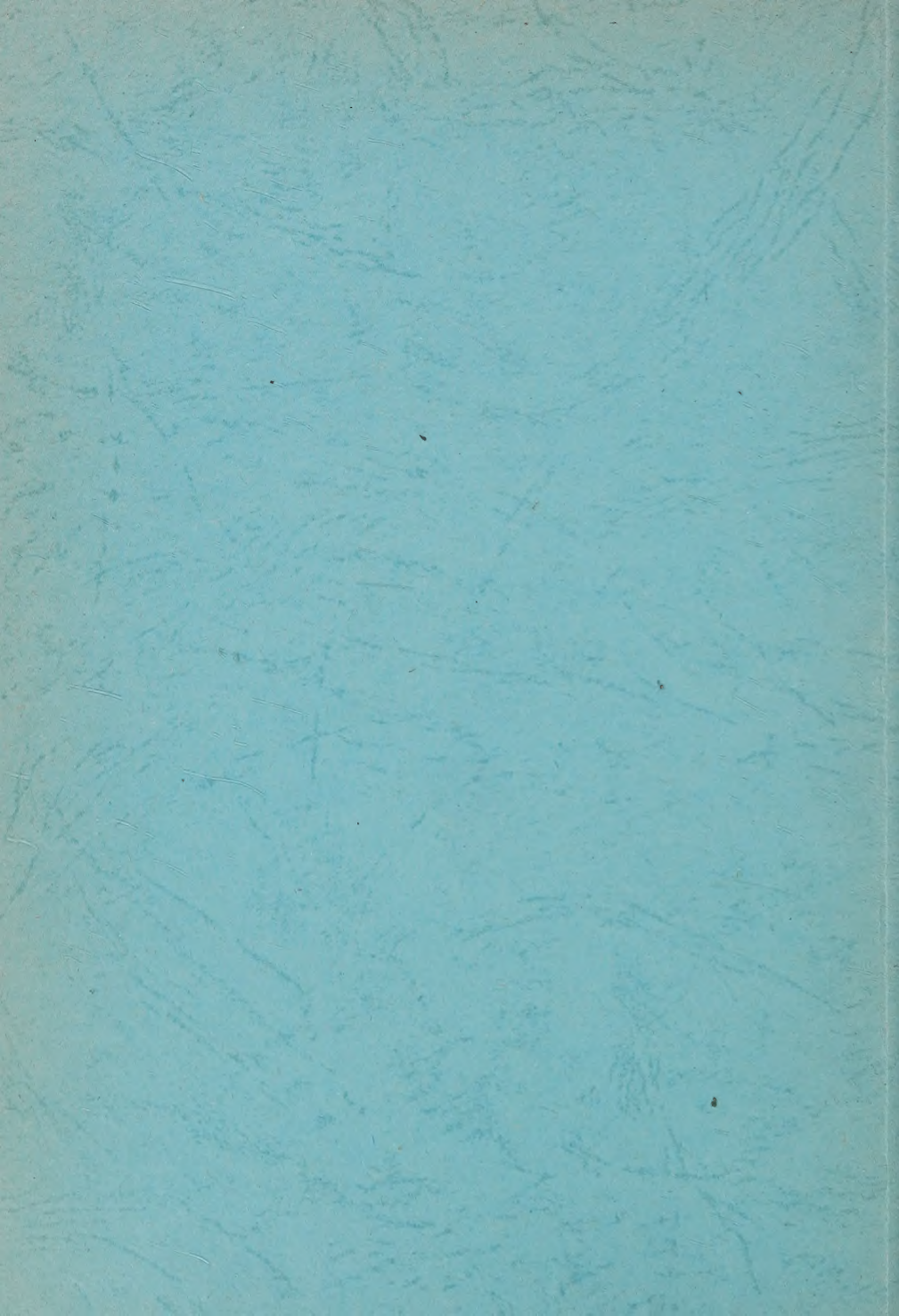
DER GRENZFORMEL



1966

Frankfurt am Main

1965



Amorphe Phosphorkörper der Grenzformel $(\text{HP}_4\text{OH})_n$

I N A U G U R A L - D I S S E R T A T I O N

zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Johann Wolfgang Goethe-Universität
Frankfurt am Main

vorgelegt von
Wolfgang Michel
aus Frankfurt am Main

1 9 6 5

Gedruckt mit Genehmigung der Naturwissenschaftlichen
Fakultät der Johann Wolfgang Goethe-Universität
Frankfurt am Main

Dekan: Prof. Dr. H. Staude



1. Gutachter: Prof. Dr. P. Royen
2. Gutachter: Privatdozent Dr. K.-H. König

Tag der mündlichen Prüfung: 18. 2. 1966

Tag der Promotion: 21. 2. 1966

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
A. Einleitung	
1. Historische Übersicht	4
2. Eigenschaften des amörfhen Körpers	13
3. Der Bildungsmechanismus	16
B. Neue Darstellungsmethoden für das Polymerisat	
1. Reinigung der Substanzen	20
2. Die Apparatur für die Darstellung des Polymerisates	22
3. Analyse der bei der Reaktion entstandenen Verbindungen	24
4. Darstellung aus Phosphor, Methanol und überschüssigem Natrium	27
5. Darstellung aus überschüssigem Phosphor, Natrium und Methanol	28
6. Darstellung aus Magnesium, Methanol und Phosphor	29
7. Versuch der Darst. aus Aluminium, Methanol und Phosphor	30
8. Darstellung aus Natrium, tertiärem Butanol und Phosphor	31
9. Versuch der Darst. aus tert. Aluminiumbutylat, tert. Butanol und Phosphor	31
10. Darst. aus Schenckschem Phosphor und Äthylendiamin	31
11. Darst. aus farblosem Phosphor und Äthylendiamin	32
12. Darst. aus Hypophosphit und Fettsäureanhydrid	32
C. Analysen	
1. Bestimmung des Phosphorgehaltes	34
2. Bestimmung des Wasserstoffgehaltes	35
3. Zersetzungsversuche in Kalilauge	35
4. Berechnung der Oxydationszahl	42
5. Elektrophorese	45
6. Elektrolyse	46
7. Infrarotspektren	46
8. Magnetische Kernresonanz	53
D. Deutung der Ergebnisse	55
E. Zusammenfassung	62
F. Literaturverzeichnis	65

A. Einleitung

=====

1. Historische Übersicht

Seit mehr als 100 Jahren sind gelbliche, amorphe und höhermolekulare Körper bekannt, die Phosphor, Wasserstoff und Sauerstoff enthalten. Die Analysenwerte der einzelnen Autoren weichen jedoch voneinander ab; sie geben Formeln an wie P_4O , P_4OH und HP_4OH . Die Produkte der einzelnen Autoren werden weiter unten im Einzelnen besprochen.

Die theoretischen Werte für die drei angeführten Formeln wären:

	% P	% O	% H
P_4O	88,56	11,44	0
P_4OH	87,94	11,35	0,71
HP_4OH	87,31	11,27	1,42

Man sieht, daß sich die theoretischen Analysenwerte für den Gehalt an Phosphor der drei vorgeschlagenen Formeln nur um 0,7 bzw. 0,4 % unterscheiden; bei den Werten für H beträgt die Differenz jeweils 0,7 %. Quantitative H-Bestimmungen sind jedoch nur sehr schwer mit einer Genauigkeit auszuführen, die eine exakte Entscheidung zwischen den angegebenen, von den Autoren meist als stöchiometrisch angesehenen Verbindung gestatten. Daraus erklären sich zumindest teilweise die großen Schwankungen der Analysenresultate.

Le Verrier¹⁾ beschickte 1838 einen Kolben mit farblosem Phosphor und soviel Phosphortrichlorid, daß der Phosphor gerade mit Flüssigkeit überdeckt war, Diese Mischung ließ er einige Stunden an feuchter Luft stehen. Danach hatte sich am Boden des Kolbens eine gelbe Masse gebildet, die sich in Wasser auflöste. Nach dem Abfiltrieren des überschüssigen Phosphors erwärmte er die gelbe Lösung auf 80°C. Es schied sich ein gelblicher Körper ab, den er abfiltrierte und trocknete. Eine Reaktionsgleichung wird von ihm nicht angegeben. Le Verrier verbrannte die Substanz mit Kupferoxyd, konnte dabei aber keine Wasserbildung beob-

achten. Daraus folgerte er, daß sie nur Phosphor und Sauerstoff enthalten könne. Er bestimmt den Phosphorgehalt, indem er eine abgewogene Menge des Körpers in Salpetersäure auflöste und mit Bleioxyd versetzte. Le Verrier gibt nicht die Zahlen, sondern nur den Mittelwert seiner Analysen an, nämlich 88,64 % P und formuliert den Körper dann als P_4O .

Gautier²⁾ mischte 1873 kristallisierte phosphorige Säure mit 6 Gewichtsteilen Phosphortrichlorid und erhitzte auf 79°C. Es entwich Chlorwasserstoff und es bildeten sich Pyrophosphorsäure und ein gelber Stoff. Das überschüssige Phosphortrichlorid destillierte er ab. Zu dem Rückstand gab er Wasser und filtrierte ihn dann ab.

Als Bildungsgleichung gab Gautier gemäß den damals üblichen Vorstellungen streng stöchiometrischer Reaktionsverläufe an:

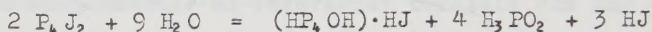
$11 PCl_3 + 27 H_3PO_3 = 4 P_4OH + 33 HCl + 11 H_4P_2O_7$.
Den Wasserstoffgehalt des P_4OH -Körpers bestimmte Gautier auf folgende Weise: Er mischte die Substanz mit Soda und erhitzte die Mischung in einem Glasrohr bis auf Rotglut. Das dabei entweichende Phosphin fing er auf und berechnete daraus den Gehalt an Wasserstoff. (Eine gleiche Bildung von Wasserstoffgas erwähnte er nicht.) Seine Analysenergebnisse waren: 86,92 %, 87,55 % und 87,76 % P, Mittelwert 87,41 % P sowie 0,93 %, 0,80 % und 0,87 % H, Mittelwert 0,87 % H.

Reinitzer und Goldschmidt³⁾ (1880) sowie später Chapman und Lidbury⁴⁾ (1899) erhitzten Zink mit $POCl_3$, wobei sie einen rötlichen, amorphen Körper erhielten, der bei der ersten Autorengruppe einen P-Gehalt von 84,8 % (82,4 - 86,3 % P), bei der zweiten Gruppe einen P-Gehalt von 91,5 % (91,47 - 91,51 % P) hatte. Trotz eines H-Gehaltes von 0,9 % formulierten Reinitzer und Goldschmidt die Substanz als P_4O , da sie dieselben Eigenschaften wie die von Le Verrier hatte.

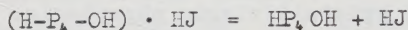
Franke⁵⁾ löste 1887 4 Grammatome Phosphor sowie 2 Grammatome Jod getrennt in Schwefelkohlenstoff auf und goß dann die Lösungen zusammen. Die klare, gelbe Lösung trug er in

kleinen Anteilen in Wasser ein. Die wäßrige Lösung erwärmte er auf 80°C. Dabei schied sich ein gelblicher Körper aus.

Franke formulierte diese Reaktion folgendermaßen:



Beim Erwärmen soll Spaltung auftreten gemäß:



Michaelis⁶⁾ wiederholte im Jahre 1900 diesen Versuch und wies nach, daß dabei überhaupt kein $P_4 J_2$ entsteht. Er löste ebenso wie Franke 4 Grammatome farblosen Phosphor und 2 Grammatome Jod in Schwefelkohlenstoff. Beim Eindunsten dieser Lösung kristallisierte reines $P_2 J_4$ aus, die Mutterlauge enthielt dann nur noch reinen Phosphor. ($P_4 J_2$ ist in der neueren Literatur nicht mehr beschrieben.)

Franke analysierte die Substanz, indem er sie in einem Glasrohr im Kohlendioxidstrom erhitzte. Das entstehende Phosphin fing er über verdünnter Kalilauge auf. Dabei zersetzte sich nach seinen Angaben ein Teil des Phosphins unter Bildung von sogenanntem festem Phosphorwasserstoff und Wasserstoff. Er stellte in einem Versuch fest, daß der Wasserstoff "praktisch" dasselbe Volumen einnahm wie das verbrauchte Phosphin. (Wir wissen heute, daß bei der chemischen Zersetzung von PH_3 nur H_2 und Phosphor entstehen. Der sogenannte "feste", in Wirklichkeit amorphe Phosphorwasserstoff⁴²⁾ entsteht durch Zerfall von $P_2 H_4$. Eine Angabe Van Wazers⁴⁴⁾, wonach eine Lösung von Phosphin in Wasser sich unter Bildung von festem Phosphorwasserstoff, Wasserstoff und Phosphor zersetzen soll, muß stark bezweifelt werden, zumal Van Wazer keine diesbezüglichen Literaturzitate bringt.)

Den Rückstand wog er nach dem Erhitzen, oxydierte ihn mit Salpetersäure und bestimmte daraus den Gehalt an Phosphor. Wie Franke selbst angab, fiel die Menge des Wasserstoffs bei der Analyse zu klein aus, da der Rückstand nach dem Erhitzen der Substanz nicht nur aus "Phosphorsäureanhydrid", sondern auch aus "Phosphorsäurehydrat" bestand.

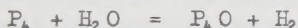
Franke veröffentlichte nur den Mittelwert seiner Bestimmungen: 87,37 % P und 0,92 % H.

Seit dem Jahre 1900 beschäftigte sich Michaelis eingehender mit diesem amorphen Körper. Er wiederholte alle bis dahin bekannten Darstellungsmethoden und kam nach vielen Analysen zu dem Schluß, daß alle diese Substanzen identisch seien und die Formel P_4O hätten.⁶⁻⁸⁾

Michaelis fand auch noch andere Darstellungsverfahren für diesen Körper:

1) Aus Phosphor: Farbloser Phosphor wird mit einer Mischung aus 1 Volumenteil 10%iger Natronlauge und 2 Volumenteilen Äthylalkohol übergossen. Die überstehende Flüssigkeit färbt sich in einigen Minuten rot und wird dann jeweils unter Kühlung in verdünnte Salzsäure einfiltriert, wobei sich der amorphe Körper ausscheidet. Der gelbliche Niederschlag wird abfiltriert, mit Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Äther gewaschen und dann im Vakuumexsikkator über Phosphorpentoxyd getrocknet.

Michaelis gibt dazu folgende, für unsere heutigen Vorstellungen unwahrscheinliche Reaktionsgleichung:

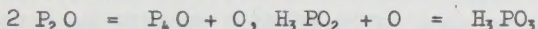
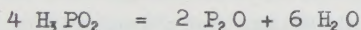


Ein Teil des Wasserstoffs soll dabei in statu nascendi in Phosphin übergeführt werden. Ein Teil des P_4O soll sich weiterersetzen nach:



2) Aus unterphosphoriger Säure: 30 g unterphosphorige Säure (oder auch das Ammoniumsalz) werden in 100 g Eisessig gelöst und auf dem Wasserbad allmählich mit 90 g Essigsäureanhydrid versetzt. Nach einigen Minuten scheidet sich ein gelblicher Niederschlag aus, der nach Eingießen in viel Eiswasser filtriert und wie oben beschrieben getrocknet wurde.

Michaelis erklärt diese Darstellungsmethode mit folgenden Reaktionsgleichungen:



Das angebliche P_2O soll nach Michaelis nicht existenzfähig sein und sofort unter Abgabe von Sauerstoff in P_4O übergehen.

Die Analyse der Substanz führte Michaelis folgendermaßen durch: Er oxydierte den Körper mit einer Mischung aus Brom und Salpetersäure und bestimmte den Phosphorgehalt gravimetrisch als Magnesiumpyrophosphat. Als Mittelwert von 19 Bestimmungen ergab sich der Wert 88,95 % P. Der tiefste Wert lag bei 87,75 %, der höchste bei 90,89 % P. Die einzelnen Analysenwerte waren: 90,35 %, 90,10 %, 89,80 %, 89,72 %, 90,48 %, 88,17 %, 88,61 %, 90,89 %, 88,04 %, 88,35 %, 88,56 %, 87,75 %, 88,48 %, 88,47 %, 88,39 %, 88,86 %, 88,43 %, 88,29 %, 88,27 % P.

Den Sauerstoffgehalt bestimmte er indirekt: Er übergoß eine Substanzprobe mit einer abgemessenen Menge Kaliumpermanganatlösung und dann mit Salzsäure und erhitzte. In Gegenwart des Körpers wird ein Teil des Sauerstoffs aus dem Kaliumpermanganat zur Oxydation des Phosphors bis zum P_2O_5 verbraucht. Dementsprechend wird aus der Mischung von $KMnO_4$ und HCl weniger Chlor frei gemacht als in Abwesenheit des amorphen Körpers. Das entstehende Chlor wird in vorgelegte Kaliumjodidlösung geleitet und das freiwerdende Jod dann mit Natriumthiosulfatlösung titriert. In vier Bestimmungen fand er: 11,60 %, 11,23 %, 11,07 % und 11,83 % O, Mittelwert 11,43 % O.

Den Gehalt der Substanz an Wasserstoff bestimmte Michaelis wie folgt: Er vermischte die Probe in einem Schiffchen mit Bleioxyd und verbrannte sie dann in einem mit Kupferoxyd gefüllten Glasrohr. Das gebildete Wasser fing er in einem Absorptionsröhrchen mit Kalziumchlorid auf. Vor der eigentlichen Verbrennung trocknete jedoch Michaelis die Substanz erst noch mit "fächelnder Flamme"!

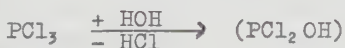
Dabei ging wahrscheinlich schon teilweise Wasserstoff aus der Substanz verloren und deshalb dürfte sein Mittelwert für den Wasserstoffgehalt zu niedrig sein. Aus 7 Bestimmungen ergab sich ein Mittelwert von 0,96 % H, die einzelnen Werte sind: 0,25 %, 1,73 %, 0,18 %, 0,95 %, 0,30 %, 1,95 % H. Diese Analysendaten geben keine normale statistische Fehlerverteilung, da die Werte bis zum 10-fachen Betrag des geringsten Gehalts gehen. Das be-

deutet, daß hier grundsätzliche, in der Methode liegende Fehler gemacht wurden und der Mittelwert keine reale Bedeutung hat. Er zeigt nur, daß infolge eines gewissen Wasserstoffgehaltes die Formel P_4O keinesfalls zutreffen kann.

Im Jahre 1901 wiederholten Burgess und Chapman¹⁰⁾ die Versuche von Michaelis. Den Wasserstoffgehalt bestimmten sie anders: Sie erhitzten die Substanz in einem mit Kupfer und Aluminiumfolie gefüllten Rohr. Den entstandenen Wasserstoff bestimmten sie volumetrisch. Wahrscheinlich fanden die Autoren bei diesem Verfahren zu wenig Wasserstoff, da die Substanz für sich allein erhitzt wurde und dabei ein Rückstand verblieb, den sie vernachlässigten. Ihre Analysenwerte waren: 86,70 % 90,01 % und 86,50 % P (Mittelwert 87,74 % P) und 1,11 %, 0,71 %, 0,76 % H (Mittelwert 0,86 % H).

Im Jahre 1958 wiesen Goubeau und Schulz¹¹⁾ nach, daß bei der Hydrolyse von Phosphortrichlorid neben phosphoriger und diphosphoriger Säure noch geringe Mengen Phosphoroxychlorid und " P_4O " entstehen. Sie lösten Phosphortrichlorid in Äther, kühlten bis auf $-60^{\circ}C$ und setzten dann Eis dazu. Sie nahmen 1 Teil Wasser auf 2 - 5 Teile Phosphortrichlorid.

Für die Bildung der Nebenprodukte Phosphoroxychlorid und P_4O nehmen Goubeau und Schulz eine Disproportionierung an, bei der das bisher nicht isolierte PCl_2OH auftritt:



Von dem Körper P_4O führten sie nur Phosphor-Bestimmungen aus, und zwar gravimetrisch als $Mg_2P_2O_7$. Sie fanden 86,7 %, 85,9 %, 88,1 % und 90,0 % P. Mittelwert 89,3 % P.

Über diesen Körper schreiben Goubeau und Schulz:

"Wenn auch die Struktur des P_4O fraglich ist - unsere Analysenzahlen liegen mit Schwankungen von ungefähr 2 % um den Sollwert - so besteht jedoch kein Zweifel, daß in

dieser Substanz P-P-Bindungen enthalten sind". Die Autoren sind demnach auch kritisch gegen die Formulierung P_4O eingestellt.

Harnisch⁹⁾ erzeugte 1959 in einer Apparatur für Wasserdampfdestillationen ein Phosphor-Wasserdampf-Gemisch, dem er vor der Kondensation im Kühler bestimmte Luftmengen zumischte. In der Vorlage sammelte sich das Polymerisat, das abfiltriert, mit Wasser, Azeton, Schwefelkohlenstoff und Äther gewaschen und dann im Vakuum getrocknet wurde.

In 9 Phosphorbestimmungen, und zwar gravimetrisch als Magnesiumpyrophosphat, fand er einen mittleren Wert von 88,9 % P. Die einzelnen Analysenwerte waren: 88,0 %, 89,9 %, 88,0 %, 88,4 %, 88,7 %, 90,4 %, 88,4 %, 87,6 %, 90,7 % P.

Den Gehalt an Sauerstoff bestimmte Harnisch nach der indirekten Methode von Michaelis mit einer Mischung aus Kaliumpermanganat und Salzsäure. Er fand folgende Werte: 9,0 %, 10,6 % und 12,4 % O, Mittelwert 10,7 % O.

Den Wasserstoffgehalt der Substanz bestimmte er durch Verbrennungsanalysen. Er vermischte die Substanz mit Bleioxyd und verbrannte sie in einem mit Kupferoxyd gefüllten Quarzrohr. Aus 5 Bestimmungen ergab sich der Mittelwert 0,8 % H. Die einzelnen Werte waren: 0,7 %, 0,6 %, 1,0 %, 0,8 %, 0,7 % H. Harnisch ist mit Recht der Auffassung, daß diese Analysen auf eine gewisse undefinierte Zusammensetzung des Körpers hinweisen. Das von Harnisch dargestellte Polymerisat dürfte infolge der höheren Darstellungstemperatur mehr Wasser verloren haben, worauf auch seine quantitativen P- und H-Analysen hindeuten (vgl. Seite 59).

Im Jahre 1963 untersuchte Kasperek¹²⁾ noch einmal die schon von Michaelis beschriebene Reaktion von Kaliumhypophosphit mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von Essigsäure, wobei er beim Siedepunkt der Mischung Acetylhypophosphit und das Polymerisat $(P_4OH)_x$ beobachtete (wegen der Zusammensetzung bezieht er sich auf Harnisch)

die Oxydationszahl pro mg-Atome Phosphor beträgt somit $0,45 / 5,20 = +0,087$. In HP_4OH wäre die Oxydationszahl des Phosphors null, in P_4OH $+0,25$ und in P_4O wäre sie $+0,5$. Berücksichtigt man dabei jedoch eine in der vorliegenden Arbeit aufgefundene Sekundärreaktion und zwar eine Zersetzung des Hypophosphits in Phosphit und Wasserstoff (vgl. S. 60), so errechnet sich für diesen Zersetzungsversuch jedoch die Oxydationszahl des Phosphors in dem Polymerisat zu $0,05 \pm 0,08$.

In einem zweiten, ähnlichen Zersetzungsversuch fanden Royen und Kahl:

P als H_3PO_3	0,47 mg-Atome
P als PH_3	0,37 mg-Atome
P als H_3PO_2	2,23 mg-Atome
H als H_2	2,16 mg-Atome

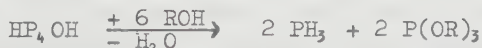
Unter Berücksichtigung der oben erwähnten Sekundärreaktion errechnet sich daraus die Oxydationszahl des Phosphors in dem Körper zu $0,06 \pm 0,13$. Diese Zahlen nähern sich somit weitgehend der für einen Körper der stöchiometrischen Zusammensetzung HP_4OH gegebenen Oxydationszahl des Phosphors von Null. Wie in der vorliegenden Arbeit auf Seite 36 gezeigt wird, läßt sich bei verbesserter Analysenmethode die Oxydationszahl des Phosphors in dem gelben Polymerisat noch mehr dem Wert Null annähern.

Ein P_4O neben anderen Phosphoroxiden entsteht dagegen nach einem ganz anderem Bildungsmechanismus, nämlich bei der Reaktion zwischen Phosphordampf und Sauerstoff (45-47).

2. Eigenschaften des amorphen Körpers

Das nach Royen und Kahl¹³⁾ dargestellte Produkt ist ein gelbliches bis orangerotes amorphes Polymerisat. Die Farbe hängt sehr von dem Dispersitätsgrad ab, wie das auch Michaelis bei seinen Körpern beobachtete. Die Substanz ist mit roter Farbe in Alkoholen bei Zugabe von Alkoholaten oder Alkalilaugen, ferner in Äthylendiamin, Monoäthanolamin sowie in flüssigem Ammoniak löslich. Alle diese Lösungsmittel stellen also basisch reagierende Stoffe dar und vermögen mit dem als schwache Säure fungierenden Körper $(\text{HP}_4\text{OH})_n$ lösliche Salze zu bilden. Zweifellos werden sich noch weitere Amine finden, die ebenfalls den Körper lösen.

Royen und Kahl lösten die gelbe Substanz in wasserfreien Alkoholen unter Zugabe von Natriummethylat. Dabei entstanden als Zersetzungsprodukte nur Phosphin und Phosphit im Rahmen der Fehlergrenze in äquivalenten Mengen:

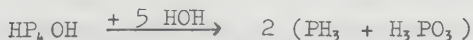
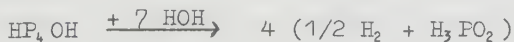


Das Trialkylphosphit reagiert gleich weiter im Sinne einer Arbusow-Umlagerung gemäß



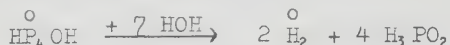
zum Di-Ester der R-phosphonsäure.

Sie untersuchten dann die Zersetzung des durch Fällung mit Salzsäure erhaltenen gelblichen Körpers in wäßrig-alkalischem Milieu. Hierbei entstehen Wasserstoff und Hypophosphit neben Phosphin und Phosphit in etwa einander äquivalenten Mengen. Die Bildung von Wasserstoff und Hypophosphit überwiegt etwa drei- bis fünfmal.



Bei der Umsetzung von farblosem Phosphor in wasserfreier, alkoholischer Alkoholatlösung entstehen neben dem mit roter Farbe gelösten Körper nur noch nahezu äquivalente

Mengen von Phosphin und Phosphit mit den Oxydationszahlen des darin enthaltenen Phosphors von -3 und +3. Schon bei kleinem und erst recht bei zunehmendem Wassergehalt der Lösung kommt daneben in dem alkalischen Milieu noch die konkurrierende Redoxreaktion auf:



Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden auch thermische Zersetzungen des amorphen Körpers im Vakuum ausgeführt. Diese Zersetzung beginnt bei 180 bis 200°C, wobei Phosphin, Wasserstoff und Phosphor entweichen. (Die Gase wurden volumetrisch bestimmt.) Die Versuche zeigten, daß beim Erhitzen bis 420°C annähernd ein H-Atom aus dem Körper entweicht, wenn man die Grenzformel $(\text{HP}_4\text{OH})_n$ der Rechnung zugrunde legt. (Gefunden wurden Werte von 45 und 42,3 % H, bezogen auf den theoretischen H-Gehalt des Körpers von 1,42 %.)

Der azide Wasserstoff der Substanz $(\text{HP}_4\text{OH})_n$ zeigt sich, wenn sie in organischen Basen unter Salzbildung und starker Farbvertiefung nach rot gelöst wird. Übergießt man die gelbliche Substanz mit Alkalilauge, so färbt sie sich dunkelbraun, bevor sie sich zersetzt. Das stellten bezeichnenderweise auch Michaelis und Harnisch bei ihren Stoffen fest.

Die aus Säure ausgeflockte gelbliche Substanz ist röntgenamorph. Die amorphe Natur des Körpers zeigt sich besonders deutlich an den auf Seite 46 besprochenen Infrarotspektren dieser und ähnlicher Substanzen, wie etwa des sogenannten festen Phosphorwasserstoffs¹⁶⁾. Die Situation liegt beim Schenckschen¹⁵⁾ Phosphor ähnlich. Dieses aus farblosem Phosphor und PBr₃ entstehende Polymerisat ist ähnlich wie der gewöhnliche rote Phosphor des Handels amorph. Mit Natronlauge entstehen aus allen oben erwähnten Polymerisaten dieselben Zersetzungsprodukte: Wasserstoff, Phosphin, phosphorige und unterphosphorige Säure.

Da alle diese Substanzen wie gesagt röntgenamorph sind,

so muß man annehmen, daß hier Polymerisate⁺⁾ aus Phosphor mit Wasserstoff, OH-Gruppen oder Brom vorliegen. Die Phosphoratome, die an diese Fremdatome gebunden sind, sind also fest in dem polymeren, räumlichen Netzwerk der übrigen Phosphoratome verankert. Beim roten Phosphor ist das polymere Netzwerk in sich geschlossen; das erklärt seine geringe Reaktionsfähigkeit im Vergleich zu den andern angeführten Substanzen. Das Netzwerk bei den übrigen Substanzen ist durch darin eingebaute Fremdatome aufgelockert und daher chemisch leichter angreifbar.

⁺⁾ H. Krebs¹⁴⁾ hat auf derartige Systeme den Begriff des Mischpolymerisats angewendet.

3. Der Bildungsmechanismus

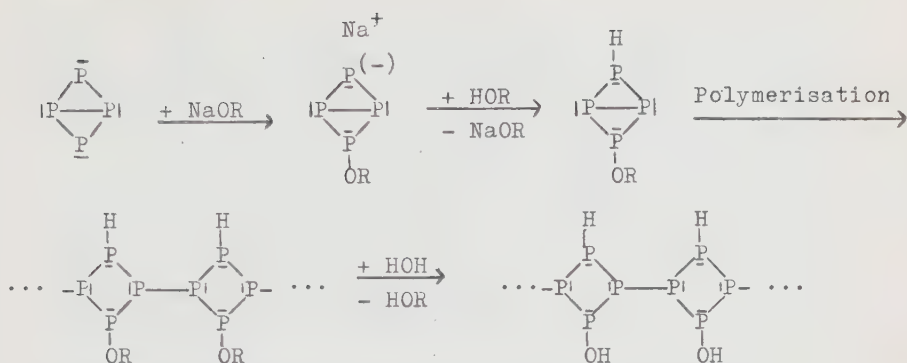
Royen und Kahl¹³⁾ formulierten für die Bildung ihres Polymerisates folgenden Reaktionsmechanismus (Seite 17): Ein Ion OH^- (oder $-\text{OR}^-$ im wasserfreien Medium) greift an dem P_4 -Tetraeder an. Gleichzeitig erfolgt von der entgegengesetzten Seite eine Anlagerung des Na^+ -Ions. Die P-Na-Bindung dürfte jedoch bald unter Bildung einer P-H-Bindung solvolysiert werden. Diese primären Solvolyseprodukte polymerisieren zunächst zu Ketten, die sich später vernetzen durch Aufbrechen von P-P-Bindungen und Kondensation von H- und OH-Gruppen unter Abspaltung von Wasser. Schließlich entsteht ein polymeres Netzwerk mit statistisch verteilten H- und OH-Gruppen. Damit läßt sich die Schwankung der Analysenwerte durch diese Undefiniertheit der Substanz erklären.

Doiwa und Appelt⁴⁾ formulierten später einen Reaktionsmechanismus, der aufzeigt, daß bei der weiteren Zersetzung dieses Polymerisates in wäßriger Lauge mehr Hypophosphit und Wasserstoff als Phosphit und Phosphin entstehen. Dazu nehmen sie an, daß aus dem primär entstandenen HP_4OH -Körper durch Anlagerung eines zweiten Moleküls Wasser ein Körper der Formel $\text{H}_2\text{P}_4(\text{OH})_2$ entsteht, der dann weiter in $\text{H}_3\text{PO}_2 + \text{PH}_3\text{O}$ und $\text{H}_3\text{PO}_3 + \text{PH}_3$ zersetzt wird.

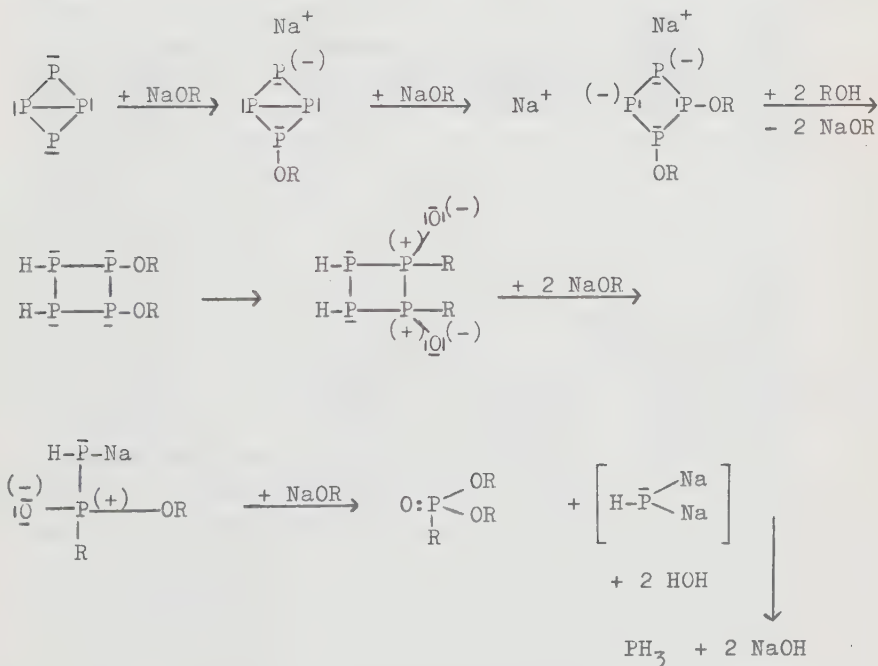
Das nach Arbeiten von E. Wiberg¹⁸⁾ auch bei tiefen Temperaturen unbeständige PH_3O geht unter Einwirkung von KOH über die nicht faßbare Verbindung $\text{PH}_3(\text{OH})\text{OK}$ in $\text{KH}_2\text{PO}_2 + \text{H}_2$ über. In Arbeiten von Horner¹⁹⁾ und Mitarbeitern ist an tertiären organischen Phosphinoxyden die analoge Untersuchung durchgeführt worden.

Der Körper $\text{H}_2\text{P}_4(\text{OH})_2$ kann mit weiterem Wasser (bzw. Lauge) auf drei verschiedenen Wegen (Seite 18) zerfallen. Diese Reaktionsgleichungen lauten:

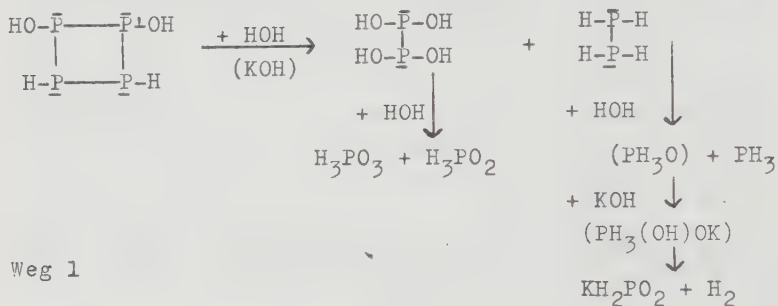
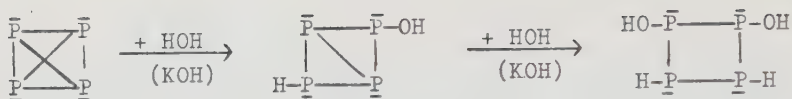
⁴⁾ Unveröffentlichte Versuche aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Frankfurt a. M.



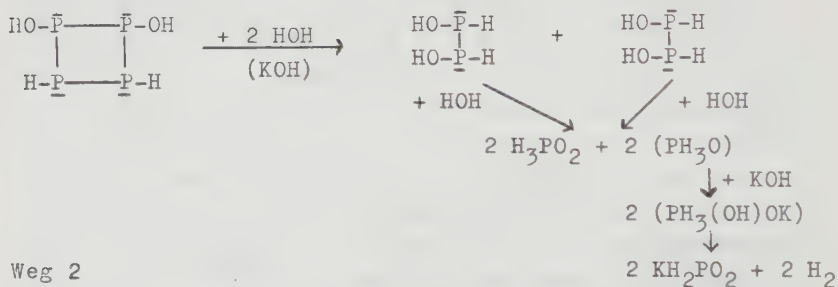
Bildung des Polymerisates in alkoholischer Lösung



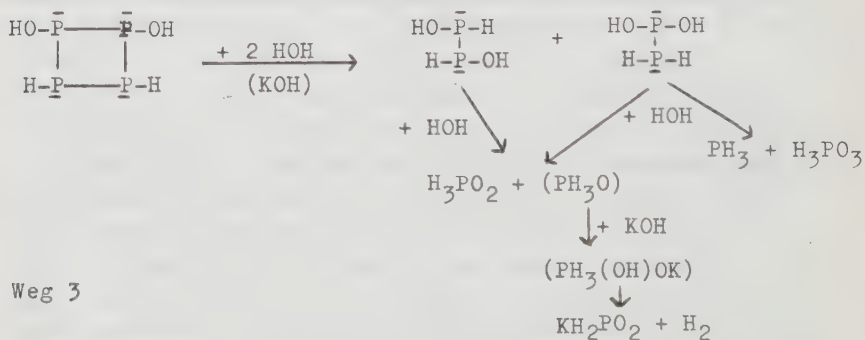
Zersetzung des Polymerisates in alkoholischer Lösung



Weg 1

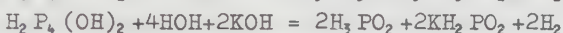
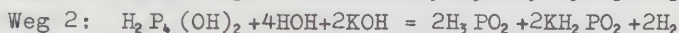
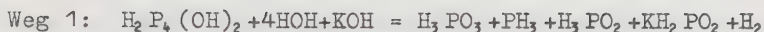


Weg 2



Weg 3

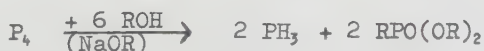
Zersetzung des Polymerisates in wässriger Alkalilauge



Man erkennt aus diesen Gleichungen, daß der Zerfall in $\text{H}_3\text{PO}_2 + \text{H}_2$ bevorzugt ist gegenüber dem in $\text{H}_3\text{PO}_3 + \text{PH}_3$, wie das auch die Versuche zeigen.

Da bis dahin noch kein Reaktionsmechanismus für die Weiterzersetzung des Polymerisates in wasserfreien, alkoholischen Alkoholatlösungen bekannt war, so wurde versucht, aus den vorhandenen Ansätzen anderer Autoren einen Reaktionsweg aufzustellen (Seite 17).

Da man in wasserfreien Alkoholatlösungen nicht mit nennenswerten Mengen von freiem Wasser zu rechnen braucht, so muß man zuerst eine Bildung des Körpers $\text{Na-P}_4\text{-OR}$ annehmen, aus dem dann unter Reaktion mit einem zweiten Molekül NaOR die Verbindung $\text{Na}_2\text{P}_4(\text{OR})_2$ entstehen könnte, die wahrscheinlich unter Abspaltung von NaOR und Aufnahme von ROH in den Körper $\text{H}_2\text{P}_4(\text{OR})_2$ übergehen kann. Da der Phosphor eine Viererkoordination anstrebt, dürfte der Alkylrest R zum Phosphor hin wandern. Dadurch erhält der Phosphor eine geringe positive Überschußladung und kann dann wieder ein negatives OR -Ion anlagern. Dabei wird das zum benachbarten P -Atom führende Elektronenpaar abgespalten und das Molekül bricht beim weiteren Angriff eines Na^+ -Ions in zwei gleiche Hälften auseinander mit der Zusammensetzung HPNa-PO(OR)R . Durch einen weiteren Angriff eines Moleküles NaOR erfolgt weiter Spaltung in $\text{OP(OR)}_2\text{R}$ (Ester der Alkylphosphonsäure) und Na_2PH , das mit dem Alkohol gleich weiter unter Bildung von PH_3 reagieren dürfte. Als Bruttogleichung ergibt sich daraus:



B. Neue Darstellungsmethoden für das Polymerisat =====

1. Reinigung der Substanzen

Stickstoff:

Der als Schutzgas verwendete Stickstoff enthielt ursprünglich noch 0,02 % Sauerstoff. Zur Entfernung dieser Spuren Sauerstoff wurde das Gas durch einen mit dem BTS-Kontakt der Badischen Anilin- und Sodafabrik^{21), 22)} gefüllten Turm geleitet. Dieser Katalysator in der reduzierten Form ermöglicht bereits bei Raumtemperatur eine Entfernung des Sauerstoffs bis auf weniger als 0,1 ppm.²³⁾

Zur Trocknung des gereinigten Stickstoffs wurde er durch einen mit Silicagel und Aluminiumhydroxyd gefüllten Trockenturm und anschließend durch eine Kühlfalle geleitet, die von außen mit Trockeneis gekühlt wurde. Der Partialdruck des Wassers beträgt jetzt nur noch ungefähr 10^{-4} Torr.²⁴⁾

Methylalkohol:

Verwendet wurde Methanol pro analysi von Merck. Zur Entfernung des Wassers wurde der Alkohol erst mit Kalziumspänen vorgetrocknet, abdestilliert und danach nach der Vorschrift von Lund und Bjerrum²⁵⁾ mit Magnesiumspänen gekocht. Mit einer kleinen, mit Glasperlen gefüllten Fraktionierkolonne wurde anschließend das wasserfreie Methanol unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit überdestilliert.

Natrium:

Natrium pro analysi von Merck wurde in einem zuerst von Zintl^{26), 27)} beschriebenen Glasapparat gereinigt und abgefüllt. Kleine Natriumstücke wurden mit dem Messer von der Kruste befreit, mit Filterpapier getrocknet und in dem Reinigungsgefäß unter gereinigtem Stickstoff bei un-

gefähr 200°C im Ölbad geschmolzen. In das geschmolzene Natrium wurden kleine, dünnwandige Glaskugeln mit der Spitze nach unten getaucht, die vorher gewogen worden waren. Die Verunreinigungen schwammen als Kruste auf der Schmelze. Darauf wurde die Apparatur mit dem angeschlossenen, gefüllten Gefäß evakuiert und schließlich wieder mit reinem Stickstoff gefüllt. Bei diesem Vorgang füllten sich die Glaskugeln mit dem geschmolzenen Natrium und wurden mit einem Glasstab aus dem Gefäß herausgeholt. Mit einer Sparflamme wurden die Spitzen der Glaskugeln abgeschmolzen und darauf gewogen.²⁸⁾ So erhielt man das genaue Gewicht des eingefüllten reinen Natriummetalls.

Phosphor:

Eine Stange von farblosem Phosphor wurde in Methanol eingelegt und dadurch oberflächlich von Wasser befreit. Darauf wurde der Phosphor in einem mehrfach S-förmig gebogenen Glasrohr in vier Stufen destilliert. Während der Destillation strömte reiner, trockener Stickstoff durch die Apparatur. Mit der leuchtenden Flamme des Bunsenbrenners wurde das Glasrohr erhitzt. Das zuerst übergehende Wasser wurde jeweils aus der Apparatur mit fächeln-der Flamme herausgetrieben und mit den ersten Anteilen des Phosphors verworfen. Schließlich wurde der reine Phosphor in ein Reagenzglas mit einer Verengung hineindestilliert. An der verjüngten Stelle konnte das Reagenzglas unter Stickstoff abgeschmolzen und darauf gewogen werden.

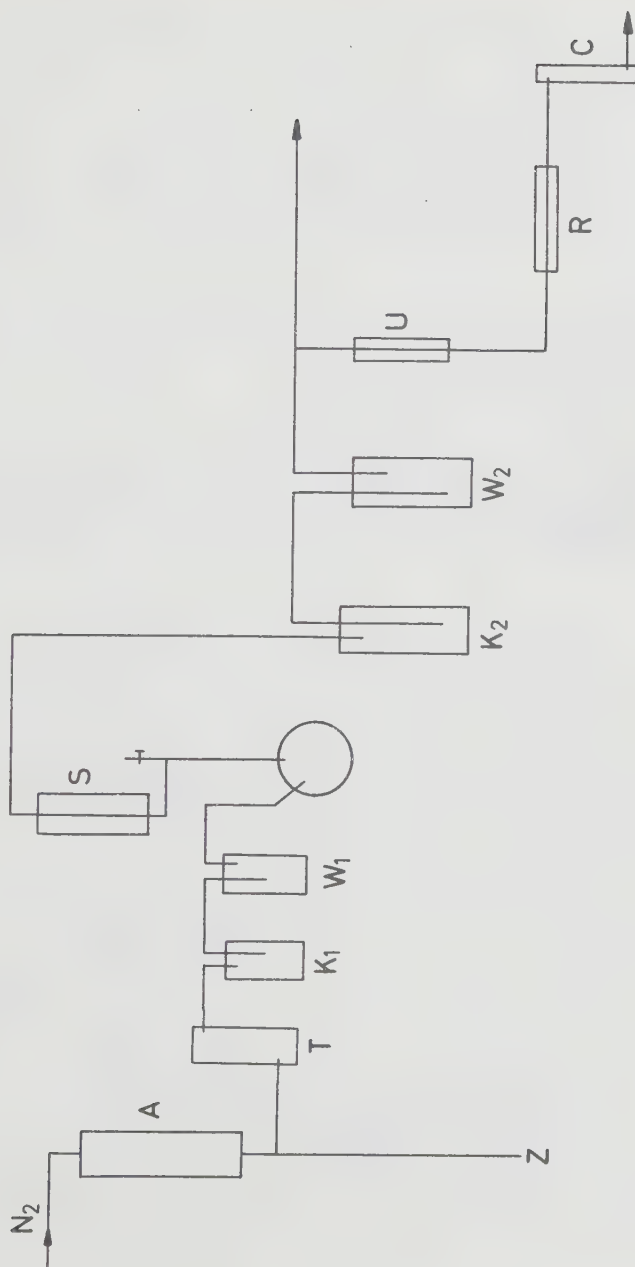
Bei einigen Versuchen wurde zur Reinigung des Phosphors ein Gefäß in Form eines Reagenzglases mit Kernschliff und Schliffkappe sowie einem seitlichen Hahn benutzt. Durch den seitlichen Hahnansatz wurde Stickstoff eingeblasen während eine Stange Phosphor in das Gefäß geworfen und mit einer schwefelsauren Kaliumbichromatlösung übergossen wurde. Beim Erwärmen im Wasserbad schmolz der Phosphor und verteilte sich beim Schütteln. Danach wurde die überstehende Chromatlösung abdekantiert, mehrmals mit Wasser,

dann mit Methanol und zum Schluß mit Azeton nachgespült. Unter fortwährendem Überleiten von Stickstoff und schwachem Erwärmen im Wasserbad wurden die letzten Reste Azeton ausgetrieben. Nach dem Aufsetzen der Schliffkappe und dem Schließen des Seitenhahnes konnte das Gefäß mit dem gereinigten Phosphor gewogen werden.

2. Die Apparatur für die Darstellung des Polymerisates

Die dazu gehörige Abbildung befindet sich auf Seite 23. Der aus dem mit BTS-Kontakt gefüllten Absorptionsturm A kommende, von Sauerstoff befreite Stickstoff, gelangte in einen mit Silicagel und aktivem Aluminiumhydroxydgel gefüllten Trockenturm T und darauf in eine Kühlfalle K_1 mit Trockeneis. Der Überdruck konnte über ein Zintl-Ventil Z entweichen. Um ein Zurücksteigen von Gasen zu verhindern, passierte der Stickstoff noch eine mit reinem Paraffinöl gefüllte Waschflasche W_1 und gelangte durch ein oberhalb der Flüssigkeit endendes Gaseinleitungsrohr in das Reaktionsgefäß, einen Zweihalskolben von 250 ml Inhalt mit einem Normschliff NS 14,5 und einem Schliff NS 29 in der Mitte. Auf dem großen Mittelschliff saß ein Y-Stück und darauf an einem Ende ein Schlangenkühler S. Das andere Ende des Y-Stückes hatte einen großen Hahn, durch den man einen Glasstab einführen konnte, um so unter strömendem Stickstoff die zugeschmolzenen Gläschen mit Phosphor und Natrium zerstoßen zu können.

Der mit den Reaktionsgasen beladene Stickstoff gelangte aus dem Schlangenkühler in eine Kühlfalle K_2 mit Trockeneis, um das leichtflüchtige Trimethylphosphit zu kondensieren. Eine Abscheidung von Phosphin braucht infolge seines tiefen Siedepunktes von -87°C nicht befürchtet zu werden. In mehreren, mit 5%iger Quecksilber-II-chloridlösung gefüllten Waschflaschen W_2 wurde darauf das Phosphin quantitativ absorbiert.

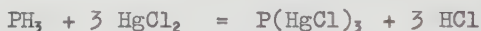


Bei der Bestimmung von Wasserstoff wurde nach der letzten mit HgCl_2 -Lösung gefüllten Waschflasche ein Blasenähler mit Kalilauge sowie je ein U-Rohr U mit CaCl_2 , Natronkalk und P_2O_5 angeschlossen. Der so getrocknete Wasserstoff wurde dann in einem mit Kupferoxyd gefüllten und elektrisch beheizten Quarzrohr R zu Wasser verbrannt, das in einem mit CaCl_2 gefüllten Röhrchen C aufgefangen wurde.

3. Analyse der bei der Reaktion entstandenen Verbindungen

a. Bestimmung von Phosphin

Phosphin wurde nach Beyer²⁹⁾ in zwei mit 5%iger HgCl_2 -Lösung gefüllten Waschflaschen quantitativ absorbiert. In der Sublimatlösung bildet sich dabei ein weißer bis gelblicher Niederschlag von $\text{P}(\text{HgCl})_3$:



Nach Beendigung des Versuches wurde der Inhalt der Waschflaschen mit dem Niederschlag in einen Erlenmeyer mit Schliff überführt und dann mit soviel festem Kaliumjodid versetzt, bis das zunächst rot ausgefallene HgJ_2 sich unter Bildung von $\text{K}_2(\text{HgJ}_4)$ aufgelöst hatte und nur noch das $\text{P}(\text{HgCl})_3$ zurückblieb. Dann wurde die Lösung mit einer abgemessenen Menge einer 0,1 n Jodlösung versetzt und gut verschlossen im Dunkeln einige Tage stehen gelassen. Unter Bildung von H_3PO_4 löste sich der Niederschlag auf:

$\text{P}(\text{HgCl})_3 + 4 \text{J}_2 + 4 \text{HOH} = \text{H}_3\text{PO}_4 + 3 \text{HgJ}_2 + 2 \text{HJ} + 3 \text{HCl}$
Danach entspricht 1 ml einer 0,1 n Jodlösung 0,4255 mg PH_3 . Nach restloser Auflösung des Niederschlages wurde mit 0,1 n Natriumthiosulfatlösung zurück titriert.

Durchschnittlicher Fehler bei diesen Versuchen: $\pm 2,0$ ml 0,1 n Jodlösung, das entspricht einem Fehler von $\pm 0,85$ mg PH_3 oder $\pm 0,03$ mg-Atome P als PH_3 . (Bei dem mittleren Wert von 0,7 mg-Atome P als PH_3 beträgt der relative Fehler $\pm 4,3$ %.)

b. Bestimmung von Phosphit und Hypophosphit

Nach Jones und Swift³⁰⁾ wird phosphorige Säure durch Jod bei $p_H = 7,3$ innerhalb einer Stunde quantitativ zu Phosphorsäure oxydiert, wobei anwesende unterphosphorige Säure nicht angegriffen wird. Man versetzt die saure Probelösung mit überschüssigem Natriumbikarbonat sowie einer abgemessenen Menge 0,1 n Jodlösung. Nach einstündigem Stehen wird die Lösung mit Essigsäure angesäuert und sofort mit 0,1 n Natriumthiosulfatlösung zurücktitriert. 1 ml 0,1 n Jodlösung entspricht 4,103 mg H_3PO_3 .

Durchschnittlicher Fehler bei diesen Versuchen (Proben von je 50 ml aus 250 ml-Meßkolben): $\pm 1,5$ ml 0,1 n Jodlösung, das entspricht einem Fehler von $\pm 6,15$ mg H_3PO_3 oder $\pm 0,08$ mg-Atomen P als H_3PO_3 . (Bei dem mittleren Wert von 1,0 mg-Atomen P als H_3PO_3 beträgt der relative Fehler ± 8 %.)

Unterphosphorige Säure wird durch Jod in 1,5 n salzsaurer Lösung innerhalb von 3 Stunden quantitativ zu phosphoriger Säure oxydiert, die dann in neutraler Lösung weiter zu Phosphorsäure oxydiert wird. Man neutralisiert die Probelösung mit Natriumbikarbonat und setzt 30 ml verdünnte Salzsäure sowie eine abgemessene Menge überschüssiger 0,1 n Jodlösung hinzu. Nach dreistündigem Stehen im Dunkeln wird die Lösung wieder mit Natriumbikarbonat neutralisiert und dann noch eine Stunde im Dunkeln stehen gelassen. Schließlich säuert man die Lösung mit Essigsäure an und titriert sofort mit einer 0,1 n Natriumthiosulfatlösung zurück. Man erhält auf diese Weise die Summe $H_3PO_3 + H_3PO_2$. 1 ml 0,1 n Jodlösung entspricht 1,651 mg H_3PO_2 .

Durchschnittlicher Fehler bei diesen Bestimmungen (Proben von je 50 ml aus einem 250 ml-Meßkolben): $\pm 3,0$ ml 0,1 n Jodlösung, das entspricht einem Fehler von 4,95 mg H_3PO_2 oder $\pm 0,08$ mg-Atomen P als H_3PO_2 . (Bei dem mittleren Gehalt von 3,0 mg-Atomen P als H_3PO_2 beträgt der relative Fehler $\pm 2,7$ %.)

c. Bestimmung von Wasserstoffgas

Wasserstoff wurde durch Verbrennung als H_2O bestimmt.³¹⁾
Die Gasmischung aus Stickstoff und Wasserstoff wurde nacheinander mit Kalilauge, $CaCl_2$, Natronkalk und P_2O_5 getrocknet und gelangte dann in ein mit Kupferoxyd gefülltes Quarzrohr, das mit einem elektrischen Ofen auf schwache Rotglut erhitzt wurde. Das so entstandene Wasser wurde in einem Röhrchen mit $CaCl_2$ aufgefangen.

Während der Reaktionsdauer der Versuche wurde Stickstoff mit einer Geschwindigkeit von ca. 6 Blasen pro Minute, das sind in 6 Tagen ca. 2,6 l durch die Apparatur geleitet. Nach Lux²⁰⁾ bleiben in wasserfreiem $CaCl_2$ bei $20^\circ C$ etwa 0,2 mg H_2O pro Liter im hindurchgeleiteten Gas zurück, das sind bei unseren Versuchen etwa 0,52 mg H_2O oder 0,058 mg-Atome H. Dieser Betrag ist weit geringer als der Wert der hier angenommenen analytischen Fehlergrenze von $\pm 3,0$ mg H_2O oder $\pm 0,3$ mg-Atome H. (Bei dem mittleren Wert von 4,0 mg-Atomen H beträgt der relative Fehler $\pm 7,5$ %.)

Die angegebenen Fehlergrenzen bei allen quantitativen Bestimmungen wurden relativ groß angenommen, weil z. B. trotz der Genauigkeit der jodometrischen Titrationmethode gelegentlich u. a. kleine Reste des $P(HgCl)_3$ sich aus den vorgelegten Waschflaschen nicht vollständig entfernen ließen.

4. Darstellung aus Phosphor, Methanol und überschüssigem

Natrium

Diese Versuche beschrieben schon Royen und Kahl¹³⁾, jedoch wurde hier die Apparatur durch Einschaltung einer Kühlfalle (-79°C) zwischen Reaktionsgefäß und Waschflasche (mit HgCl_2 -Lösung) verbessert, um das leichtflüchtige Trimethylphosphit quantitativ zurückzuhalten.

In den Zweihalskolben wurden 100 ml wasserfreies Methanol eingefüllt und 978,6 mg Natrium dazugegeben. Nach einiger Zeit hatte sich das Natrium vollständig bei 20°C aufgelöst. Unter fortwährendem Durchleiten von Stickstoff wurden 425,1 mg farbloser Phosphor dazugegeben. Nach einigen Stunden färbte sich die Lösung rot, nach 12 Tagen wurde der Versuch abgebrochen, da sich der Phosphor vollständig umgesetzt hatte.

Der Kolbeninhalt wurde durch eine mittelfeine Glasfritte (G 3) filtriert, um Glassplitter zurückzuhalten. Nach dem Ansäuern des Filtrats fiel das Polymerisat in Form von gelblichen Flocken aus, die auf einer feinen Glasfritte (G 4) gesammelt, mit Salzsäure, Wasser, Methanol, Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff und wasserfreiem Äther gewaschen und im Vakuumexsikkator zuerst über Schwefelsäure, dann über Phosphorpentoxyd getrocknet wurden. Ausbeute 362,4 mg.

Das salzsaure Filtrat, das noch den Ester der Methylphosphonsäure enthielt, wurde zusammen mit dem Inhalt der Kühlfalle in einen Meßkolben von 250 ml Inhalt gegossen, mit Natronlauge alkalisch gemacht und bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt. Nach viertägigem Stehen war der charakteristische, widerliche und durchdringende Geruch des Esters verschwunden, die Verseifung zu Natriumphosphit war vollständig. Aus dem Meßkolben wurden dann mit einer Pipette mehrere Proben von je 50 ml entnommen und nach der Methode von Jones und Swift (Seite 25) mit Jodlösung titriert. Es wurden im Mittel 5,11 ml 0,1 n Jodlösung verbraucht, das sind 1,28 mg-Atome P als H_3PO_3 , Fehler-

grenze (Seite 25) $\pm$ 0,08 mg-Atome P.

Der Inhalt der Gaswaschflaschen wurde mit dem ausgefallenen $\text{P}(\text{HgCl})_3$ in einen Erlenmeyer überführt, mit überschüssigem Kaliumjodid und schließlich mit 200 ml 0,1 n Jodlösung versetzt. Der verschlossene Erlenmeyer blieb im Dunkeln 2 Tage stehen (bis sich der Niederschlag vollständig aufgelöst hatte) und wurde mit 0,1 n Natriumthiosulfatlösung zurücktitriert. Jodverbrauch 96,55 ml 0,1 n Jodlösung, das sind 1,21 mg-Atome P als PH_3 ($\pm$ 0,03 mg-Atome P). Verhältnis $\text{P}_{\text{H}_3\text{PO}_3} / \text{P}_{\text{PH}_3} = 1,28 / 1,21 = 1,06$ (ohne Berücksichtigung der Fehlergrenzen).

Eingewogen:	13,71 mg-Atome P als P_4
Gefunden:	1,28 mg-Atome P als H_3PO_3
	1,21 mg-Atome P als PH_3
	10,31 mg-Atome P als Polymerisat

Gesamt gefunden: 12,80 mg-Atome P = 93,5 % des eingesetzten P_4

5. Darstellung aus überschüssigem Phosphor, Natrium und

Methanol

Im Gegensatz zu dem ersten Versuch, bei dem ein Überschuß von Natrium verwendet wurde, kam diesmal ein Überschuß von Phosphor zur Anwendung.

Es wurden 29,1 mg Natrium in 50 ml absolutem Methanol gelöst und dann 293,8 mg farbloser Phosphor dazugegeben. Nach einigen Tagen färbte sich die Lösung rot, aus der dann nach längerer Zeit teilweise bräunliche Flöckchen ausfielen. Es dauerte diesmal vier Wochen, bis sich der Phosphor bei Raumtemperatur restlos umgesetzt hatte.

Die Aufarbeitung nach Beendigung des Versuches erfolgte analog wie bei dem letzten Versuch und ergab folgende Werte:

Eingewogen:	9,46 mg-Atome P als P_4
Gefunden:	1,68 mg-Atome P als PH_3
	1,93 mg-Atome P als H_3PO_3
192,2 mg Polymerisat =	5,48 mg-Atome P (bei 88,4 % P-Gehalt)
Gesamt gefunden:	9,09 mg-Atome P = 96,0 % des eingesetzten P_4

Verhältnis $P_{H_3PO_3} / P_{PH_3} = 1,15$ (ohne Berücksichtigung der Fehlergrenzen)

Verhältnis von eingesetztem Natrium zu Phosphor (mg-Atome)
 $= 1,27 : 9,46 = 1 : 7,45$

Verhältnis von eingesetztem Na zu P im Polymerisat (88,4 %
 P-Gehalt) $= 1,27 : 5,48 = 1 : 4,32$ (Vgl. dazu Seite
 55)

Ein zweiter Versuch unter analogen Bedingungen erstreckte
 sich über eine Zeitdauer von 5 Wochen (bei Raumtemperatur).
 Einwaage: 63,6 mg Natrium, 50 ml Methanol und 656,1 mg
 farbloser Phosphor.

Eingewogen:	21,19 mg-Atome P als P_4
Gefunden	2,96 mg-Atome P als PH_3
	3,52 mg-Atome P als H_3PO_3
	13,96 mg-Atome P als Polymerisat (88,4 % P-Ge

Gesamt gefunden: 20,44 mg-Atome P = 96,7 % des eingesetzten
 Phosphors

Verhältnis $P_{H_3PO_3} / P_{PH_3} = 1,19$ (ohne Berücksichtigung der
 Fehlergrenzen)

Verhältnis von eingesetztem Natrium zu Phosphor (mg-Atome)
 $= 2,77 : 21,19 = 1 : 7,65$

Verhältnis von eingesetztem Na zu P im Polymerisat (88,4 %
 P-Gehalt) $= 2,77 : 13,96 = 1 : 5,04$

6. Aus Magnesium, Methanol und Phosphor

In 50 ml wasserfreiem Methanol wurden 2 g Magnesiumspäne
 aufgelöst. Nach beendeter Wasserstoffentwicklung und Durch-
 spülen mit Stickstoff wurden 910 mg farbloser Phosphor da-
 zugegeben.

Die Lösung färbte sich nicht rot, sondern es fielen
 nach einigen Tagen bräunliche Flocken aus (wie sie auch
 manchmal aus der roten Lösung der Reaktion von Natrium-
 alkoholat mit Phosphor in Methanol ausfallen). Zugleich
 entwickelte sich Phosphin. Nach 10 Tagen, nachdem sich
 der Phosphor restlos umgesetzt hatte, wurde der Versuch
 abgebrochen. Die Lösung wurde durch eine Glasfritte fil-

triert. Beim Ansäuern des Filtrats mit Salzsäure färbten sich die braunen Flocken gelb und es fiel nochmals ein wenig von dem gelblichen Körper aus, der abfiltriert, mit dem zuerst erhaltenen Rückstand vereinigt, mit Salzsäure, Wasser, Methanol, Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff, und wasserfreiem Äther gewaschen und dann schließlich im Vakuumexsikkator mit laufender Hochvakuumpumpe über konzentrierter Schwefelsäure, später über Phosphorpentoxyd getrocknet wurde.

Das Filtrat, das den Ester der Methylphosphonsäure enthielt, wurde mit Ammoniumchlorid versetzt, mit Natronlauge alkalisch gemacht zur Verseifung des Esters und zusammen mit dem Inhalt der Kühlfalle in einen Meßkolben von 500 ml Inhalt überführt. Nach einigen Tagen wurden aus dem Meßkolben mit einer Pipette Proben von je 50 ml entnommen und der Gehalt an H_3PO_3 und H_3PO_2 mit Jodlösung bestimmt.

Titration in neutraler Lösung ergab einen Jodverbrauch von 1,21 ml 0,1 n Jodlösung pro 50 ml-Probe, das sind insgesamt 0,60 mg-Atome P als H_3PO_3 . Fehler: $\pm 0,08$ mg-Atome P als H_3PO_3 .

Bei Titration in saurer Lösung konnte innerhalb der Fehlergrenze (0,2 ml) kein weiterer Jodverbrauch festgestellt werden, H_3PO_2 lag also nicht vor.

Der Inhalt der mit $HgCl_2$ -Lösung gefüllten Waschflaschen wurde mit dem Niederschlag in einen Erlenmeyerkolben mit Schliff überführt, mit überschüssigem Kaliumjodid sowie einer bekannten Menge einer 0,1 n Jodlösung versetzt. Rücktitration mit Thiosulfatlösung ergab einen Verbrauch von 40,60 ml 0,1 n Jodlösung, das sind 0,51 mg-Atome P als PH_3 . Fehlergrenze: $\pm 0,03$ mg-Atome P als PH_3 . Ohne Berücksichtigung der Fehlergrenzen ergibt sich somit ein Verhältnis

$$P_{H_3PO_3} / P_{PH_3} = 0,60 / 0,51 = 1,18$$

7. Versuch der Darstellung aus Aluminium, Methanol und Phosphor

1,002 g Aluminiumgrieß wurden zusammen mit einer Spur Jod und $HgCl_2$ in 50 ml Methanol aufgelöst und 252,8 mg farb-

loser Phosphor zugesetzt. Nach zwei Wochen war noch keine Bildung eines Polymerisats und auch keine Entwicklung von Phosphin festzustellen.

8. Darstellung aus Natrium, tertiärem Butanol und Phosphor

In 40 ml tertiärem Butanol wurden 263,7 mg Natrium aufgelöst und dann 158,4 mg farbloser Phosphor dazugegeben. Die Lösung färbte sich nach einigen Stunden tiefrot, nach zwei Wochen war der Phosphor umgesetzt.

Gefunden wurde:

0,27 ($\pm$ 0,03) mg-Atome P als PH_3 ,

0,29 ($\pm$ 0,08) mg-Atome P als H_3PO_3 ,

und 155,1 mg Polymerisat (mit einem P-Gehalt von 88,4 $\pm$ 1,2 % P).

Ohne Berücksichtigung der Fehlergrenzen ergibt sich ein Verhältnis

$$\frac{\text{P}_{\text{H}_3\text{PO}_3}}{\text{P}_{\text{PH}_3}} = 1,08$$

9. Versuch der Darstellung aus tertiärem Aluminiumbutylat, tertiärem Butanol und Phosphor

1,0433 g tertiäres Aluminiumbutylat wurden in 50 g tertiärem Butanol gelöst und 521,7 mg farbloser Phosphor dazugesetzt. Es setzte keine Reaktion ein, die Lösung verfärbte sich nicht und es entwickelte sich auch kein Phosphin.

10. Darstellung aus Schenckschem Phosphor und Äthylendiamin

10 g Schenckscher Phosphor¹⁵⁾ (dargestellt durch Lösen von farblosem Phosphor in Phosphortribromid und Erhitzen bis 170°C) wurden in 50 g 98%igem Äthylendiamin gelöst unter Erwärmen auf 40°C. Dann wurde die tiefrote Lösung durch eine Glasfritte filtriert, um eventuelle Verunreinigungen zurückzuhalten. Das Filtrat wurde in zwei Liter Wasser gegossen, mit konzentrierter Salzsäure angesäuert und auf dem Wasserbad bis 50°C erwärmt. Es fiel das gelbliche Polymerisat aus, das mehrmals mit Wasser dekantiert und dann

mit verdünnter Salzsäure, Wasser, Methanol, Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff und wieder Äther auf einer Glasfritte gewaschen wurde. Danach wurde das Produkt im Vakuumexsikkator mit laufender Hochvakuumpumpe zuerst über konzentrierter Schwefelsäure, später noch über reinstem Phosphor-pentoxyd getrocknet bis zur Gewichtskonstanz. Ausbeute etwa 8 g Polymerisat.

11. Darstellung aus farblosem Phosphor und Äthylendiamin

518 mg farbloser Phosphor wurden zu 50 ml 98%igem Äthylendiamin gegeben. Nach einigen Minuten entstand eine rote Lösung. (Benutzt wurde, wie bei allen diesen Versuchen, die auf Seite 22 beschriebene Apparatur.) Nach dreitägigem Stehen bei Raumtemperatur hatte sich der Phosphor restlos gelöst. Phosphin konnte nicht festgestellt werden, es trat keinerlei Trübung in den mit HgCl_2 -Lösung gefüllten Waschflaschen auf.

Die tiefrote Lösung wurde dann durch eine Glasfritte (G 1) filtriert: es war kein Rückstand zu beobachten. Darauf wurde die rote Lösung langsam in viel Wasser eingegossen und unter Kühlung mit konzentrierter Salzsäure angesäuert. Das gelbliche Polymerisat fiel aus und wurde wie üblich abfiltriert, gewaschen und getrocknet.

Ein zweiter Versuch mit 548,3 mg farblosem Phosphor in 40 ml wasserfreiem Äthylendiamin (destilliert über Natrium) verlief genauso. Nach vier Tagen war der Phosphor restlos umgesetzt, Phosphin war nicht zu beobachten. Gefunden wurden 597,2 mg Polymerisat. Im Gegensatz zum farblosen und zum Schenckschen Phosphor reagiert roter Phosphor nicht mit Äthylendiamin.

12. Darstellung aus Hypophosphit und Fettsäureanhydrid

Schon Michaelis (vgl. Seite 7) stellte ein "Phosphorsuboxyd" durch Lösen von Ammoniumhypophosphit in Essigsäure, Zusatz von Essigsäureanhydrid und Erwärmen auf dem siedenden Wasserbad dar, das nach einigen Minuten aus der

Lösung in Form von feinen, gelblichen Flocken ausfällt, die jedoch nur sehr schwer abzufiltrieren sind.

In eigenen Versuchen stellte es sich nun heraus, daß beim Stehenlassen der Ausgangsmischung bei Raumtemperatur am nächsten Tag eine tiefrote, klare Lösung entsteht. Versetzt man diese Lösung mit Salzsäure, so ergibt sich ein feiner, gelblicher Niederschlag. Dieselbe Ausflockung bewirkt auch ein Zusatz von Natriumchlorid oder Aluminiumchlorid. Bei Zusatz von einigen Tropfen 30%igem Wasserstoffperoxyd wird die rote Lösung sofort entfärbt. Auf Grund dieser Feststellungen wurde eine verbesserte Darstellungsvorschrift entwickelt:

10 g Kaliumhypophosphit werden in 40 ml Essigsäure gelöst. Dazu werden 30 ml Azetanhydrid gegeben. Am nächsten Tag wird die sich langsam rotfärbende Lösung in 500 ml Wasser gegossen, mit 20 ml konzentrierter Salzsäure versetzt und im Wasserbad auf 50°C erwärmt. Der ausgefallene Niederschlag wird auf einem Hartfilter oder einer Glasfritte abfiltriert und wie üblich gewaschen und getrocknet.

In einer Reihe von Handversuchen wurde geprüft, ob Essigsäure und Essigsäureanhydrid auch durch andere Säuren und wasserentziehende Stoffe ersetzt werden können. Dabei stellte sich folgendes heraus:

Man kann von freier unterphosphoriger Säure wie auch vom Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalz ausgehen und erhält immer das Polymerisat. Kalziumhypophosphit reagiert jedoch nicht, ohne daß dafür ein Grund angegeben werden kann. Die Essigsäure läßt sich mit demselben Erfolg durch Propion-, Butter- und n-Heptylsäure ersetzen. Statt Acetanhydrid läßt sich auch Propionsäure-, Buttersäure- und n-Heptylsäureanhydrid verwenden. Kaliumhypophosphit gibt mit Essigsäure allein kein Polymerisat, wohl aber mit Acetanhydrid allein. Natriumphosphit reagiert nicht mit der Mischung aus Essigsäure und Essigsäureanhydrid. Gibt man zu der Lösung von Kaliumhypophosphit in Essigsäure wasserentziehende Stoffe wie CaCl_2 , ZnCl_2 , AlCl_3 oder Na_2SO_4 , so beobachtet man in keinem Falle eine Rotfärbung und Bildung eines Polymerisates.

C. Analysen

=====

1. Bestimmung des Gehaltes an Phosphor

Der Gehalt an Phosphor wurde zum Teil gravimetrisch (als Magnesiumpyrophosphat), zum Teil maßanalytisch (als CePO_4) bestimmt. Da die maßanalytische Methode der Bestimmung von Phosphat nach Lassner, Püschel und Scharf³²⁾ noch nicht allgemein bekannt sein dürfte, so sei im folgenden kurz beschrieben.

Man neutralisiert die Probelösung, deren Phosphatgehalt man bestimmen will, gegen Methylrot, setzt Natriumbisulfit (oder Hydroxylaminsulfat) sowie Hexamethylentetramin zu, erhitzt zum Sieden und gibt soviel Indikator-Pufferpulver (1 Teil Eriochromschwarz T, 3 Teile Dinatriumzinksalz der Äthylendiamintetraessigsäure und 400 Teile Hexamethylentetramin) dazu, bis die Lösung blau gefärbt ist. Die siedende Probelösung wird unter Rühren mit dem Magnetührer bis zum bleibenden Farbumschlag von Grünblau nach Rot mit einer eingestellten 0,05 m Cer-III-Maßlösung titriert. Dieser Farbumschlag ist reversibel, mehrwertige Kationen stören jedoch sehr.

Proben des Polymerisates wurden mit wenig Wasser befeuchtet und dann mit einer Mischung aus Salpetersäure und Bromwasser oxydiert.

a) Polymerisat, dargestellt nach Royen und Kahl (Seite 27):
88,0/ 87,6/ 88,1/ 88,3/ 87,4/ 89,5/ 88,8/ 89,1/ 87,4 % P

Mittelwert 88,2 % P, $\pm 1,3$ % P

b) Polymerisat aus Natrium, Methanol und Phosphor (Seite 28):
88,2/ 88,7/ 89,6/ 87,5/ 87,8/ 88,0/ 89,2 % P

Mittelwert 88,4 % P, $\pm 1,2$ % P

c) Polymerisat aus farblosem Phosphor und Äthylendiamin (Seite 32):

89,7/ 89,3/ 88,0/ 87,8/ 88,5/ 88,1/ 87,6 % P

Mittelwert 88,4 % P, $\pm 1,3$ % P

d) Polymerisat aus Schenckschem Phosphor und Äthylendiamin (Seite 31):

88,4/ 87,8/ 89,5 % P. Mittelwert 88,6 % P, $\pm 0,9$ % P

e) Polymerisat aus KH_2PO_4 und Azetanhydrid: 88,9/87,8/88,2 % P
Mittelwert 88,3 $\pm 0,6$ % P

f) Polymerisat aus Magnesium, Methanol und Phosphor
(Seite 29):

88,9/ 88,1 % P. Mittelwert 88,5 % P.

2. Bestimmung des Gehaltes an Wasserstoff

Die Proben des Polymerisates wurden auf einem Porzellanschiffchen mit ausgeglühtem Kupferoxyd vermischt und dann in ein teilweise mit Kupferoxyd gefülltes Quarzrohr geschoben. Die Kupferoxydschicht des Quarzrohres wurde auf schwache Rotglut erhitzt. Unter Durchleiten von getrockneter Luft verbrannte der Wasserstoff zu Wasser, das dann in einem mit CaCl_2 gefüllten Absorptionsröhrchen aufgefangen wurde.

a) Polymerisat, dargestellt nach Royen und Kahl (Seite 27):
1,3/ 1,0/ 1,3/ 0,9/ 1,1/ 0,8/ 1,1/ 0,7/ 1,2/ 0,8 % H

Mittelwert $1,0 \pm 0,3$ % H

b) Polymerisat aus Hypophosphit und Azetanhydrid (Seite 32):
0,8/ 1,1/ 1,1/ 1,0/ 1,3 % H

Mittelwert $1,1 \pm 0,3$ % H

c) Polymerisat aus Schenckschem Phosphor (Seite 31):
0,8/ 1,1 % H.

3. Zersetzungsversuche in Kalilauge

In der Apparatur (Seite 22), die auch zur Darstellung des Polymerisates diente, wurden Proben dieses Körpers mit je 100 ml 10%iger Kalilauge bei Raumtemperatur zersetzt. Jeder dieser Versuche erforderte eine Reaktionszeit von 3 bis 10 Tagen.

Die bei der Zersetzung des Polymerisates entstehenden Stoffe wurden wie folgt bestimmt: Phosphin, durch Absorption in 5%iger HgCl_2 -Lösung und Titration des entstandenen P(HgCl) , (Seite 24). Wasserstoff wurde an glühendem Kupferoxyd zu Wasser verbrannt (Seite 26). Phosphit und Hypophosphit wurden durch Titration mit 0,1 n Jodlösung (Seite 25) bestimmt. Bei diesen Bestimmungen muß

man die auf Seite 24 aufgeführten Fehlergrenzen berücksichtigen:

Wasserstoff: $\pm 0,3$ mg-Atome H

Phosphin: $\pm 0,03$ mg-Atome P

Phosphorige Säure: $\pm 0,08$ mg-Atome P

Unterphosphorige Säure: $\pm 0,08$ mg-Atome P

Die Zersetzung des Polymerisats in wäßriger Lauge verläuft schematisch nach folgenden Bruttogleichungen:



Diese beiden Reaktionen laufen gleichzeitig ab, wobei die zweite Reaktion bevorzugt ist. Nach diesen Gleichungen müßten also stets äquivalente Mengen von PH_3 und H_3PO_3 sowie von H_3PO_2 und $1/2 \text{H}_2$ entstehen. In der Praxis beobachtet man jedoch bei diesen Zersetzungsversuchen merklich mehr H_3PO_3 als PH_3 und mehr H als H_3PO_2 .

Das ist nur so zu verstehen, indem man annimmt, daß die ursprünglich vorhandene H_3PO_2 , wenn sie bei der Hydrolyse aus dem gelben Körper entsteht, sich teilweise weiter zersetzt unter Bildung von H_2 und H_3PO_3 :



Nach dieser Sekundärreaktion entstehen also aus einem Molekül H_3PO_2 ein Molekül H_3PO_3 und ein Molekül H_2 . Oder anders gesagt: aus 1 mg-Atom P (als H_3PO_2) entstehen 1 mg-Atom P (als H_3PO_3) + 2 mg-Atome H.

Nach Gleichung (1) sollten äquivalente Mengen H_3PO_3 und PH_3 entstehen. Infolge der Sekundärreaktion (3) entsteht jedoch zusätzlich noch H_3PO_3 . Bildet man nun die Differenz

$$(\text{H}_3\text{PO}_3) - (\text{PH}_3) = D_A$$

(ausgedrückt jeweils in mg-Atomen P), so erhält man mit D_A die mg-Atome P (als H_3PO_3), die also zusätzlich aus ursprünglich vorhandener H_3PO_2 infolge Gleichung (3) gebildet wurden. D_A gibt also auch die Anzahl mg-Atome P

(als H_3PO_2) an, die zu D_A mg-Atomen P (als H_3PO_3) nach Gleichung (3) zersetzt wurden. Zu der gefundenen Menge H_3PO_2 muß man also noch D_A hinzuaddieren, um die ursprünglich vorhandene Menge H_3PO_2 vor der Weiterzerlegung nach (3) zu erhalten.

Nach der Sekundärreaktion (3) entstehen also noch aus $- D_A$ mg-Atomen P (als H_3PO_2) noch $+ 2 D_A$ mg-Atome H. Man erhält also als Differenz

$$(\text{H}) - (\text{H}_3\text{PO}_2) = 3 D_B$$

Die Differenzen D_A und D_B sollten theoretisch gleich sein, infolge der Analysenfehler sind sie das in der Praxis jedoch nicht, so daß man aus diesen beiden Differenzwerten D_A und D_B durch Mittelwertbildung einen wahrscheinlichen Wert D erhalten kann:

$$D = 1/2 (D_A + D_B)$$

Die Mengenverhältnisse $\text{P}_{\text{H}_3\text{PO}_3} / \text{P}_{\text{PH}_3}$ und $\text{P}_{\text{H}_3\text{PO}_2} / \text{H}$ (in mg-Atomen) auf den folgenden Seiten wurden nach Eliminieren der Sekundärreaktion berechnet (ohne Berücksichtigung der Fehlergrenzen).

a) Polymerisat, dargestellt aus Natrium, Methanol und Phosphor (Seite 27):

Einwaage: 138,2 mg Polymerisat = 122,0 mg P (bei 88,2 % P-Gehalt). Nach Zersetzung wurde gefunden:

$$\begin{array}{r} 0,63 \text{ mg-Atome P als } \text{PH}_3 \\ 0,81 \text{ mg-Atome P als } \text{H}_3\text{PO}_3 \\ \hline D_A = 0,18 \end{array}$$

$$\begin{array}{r} 3,24 \text{ mg-Atome H} \\ 2,81 \text{ mg-Atome P als } \text{H}_3\text{PO}_2 \\ \hline 3 D_B = 0,43 \quad D_B = 0,14 \end{array}$$

Insgesamt gefunden: 4,25 mg-Atome P = 132 P

$$D = 1/2 (0,18 + 0,14) = 0,16$$

$$\begin{array}{r} 2,81 \text{ mg-Atome P als } \text{H}_3\text{PO}_2 \text{ gefunden} \\ + D = 0,16 \text{ mg-Atome P als } \text{H}_3\text{PO}_2 \text{ nach Gl. (3) weiter} \\ \hline \text{zersetzt} \\ 2,97 \text{ mg-Atome P als } \text{H}_3\text{PO}_2 \text{ ursprünglich vorhanden} \\ 3,24 \text{ mg-Atome H gefunden} \\ - 2 D = - 0,32 \text{ mg-Atome H nach Gl. (3) zusätzlich entstand} \\ \hline 2,92 \text{ mg-Atome H ursprünglich vorhanden} \\ 0,81 \text{ mg-Atome P als } \text{H}_3\text{PO}_3 \text{ gefunden} \\ - D = - 0,16 \text{ mg-Atome P als } \text{H}_3\text{PO}_3 \text{ nach Gl.(3) zu-} \\ \hline \text{sätzlich entstanden} \\ 0,65 \text{ mg-Atome P als } \text{H}_3\text{PO}_3 \text{ ursprünglich vor-} \\ \hline \text{handen} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \text{Verhältnis} \quad P_{\text{H}_3\text{PO}_3} / P_{\text{PH}_3} = 1,03 \\ P_{\text{H}_3\text{PO}_2} / \text{H} = 1,02 \end{array}$$

b) Polymerisat, dargestellt aus Natrium, Methanol und Phosphor (Seite 27):

Einwaage: 175,7 mg Polymerisat = 155 mg P (bei 88,2 % P-Gehalt). Nach Zersetzung mit Kalilauge wurde gefunden:

$$\begin{array}{r} 0,71 \text{ mg-Atome P als } \text{PH}_3 \\ 1,09 \text{ mg-Atome P als } \text{H}_3\text{PO}_3 \\ \hline D_A = 0,38 \end{array}$$

4,00 mg-Atome H

2,67 mg-Atome P als H_3PO_2

$$3 D_B = 1,33 \quad D_B = 0,44$$

Insgesamt gefunden: 4,47 mg-Atome P = 139 mg P

$$D = 1/2 (0,38 + 0,44) = 0,41$$

2,67 mg-Atome P als H_3PO_2 gefunden

$$+ D = 0,41 \text{ mg-Atome P als } H_3PO_2 \text{ zersetzt nach Gl. (3)}$$

3,08 mg-Atome P als H_3PO_2 ursprünglich vorhanden

4,00 mg-Atome H gefunden

$$- 2 D = - 0,82 \text{ mg-Atome H entstanden nach Gl. (3)}$$

3,18 mg-Atome H ursprünglich vorhanden

1,09 mg-Atome P als H_3PO_3 gefunden

$$- D = - 0,41 \text{ mg-Atome P als } H_3PO_3 \text{ entstanden nach Gl. (3)}$$

0,68 mg-Atome P als H_3PO_3 ursprünglich vorhanden

$$\text{Verhältnis } P_{H_3PO_3} / P_{PH_3} = 0,96$$

$$P_{H_3PO_2} / H = 0,97$$

c) Polymerisat, dargestellt aus Hypophosphit und Essigsäureanhydrid (Seite 32):

Einwaage: 248,4 mg Polymerisat = 218 mg P (bei 88 % P-Gehalt). Nach Zersetzung mit Kalilauge wurde gefunden:

0,73 mg-Atome P als PH_3

1,58 mg-Atome P als H_3PO_3

$$D_A = 0,85$$

5,33 mg-Atome H

3,58 mg-Atome P als H_3PO_2

$$3 D_B = 1,75 \quad D_B = 0,58$$

Insgesamt gefunden: 5,89 mg-Atome P = 183 mg P

$$D = 1/2 (0,85 + 0,58) = 0,72$$

$$\begin{aligned}
 & 3,58 \text{ mg-Atome P als } \text{H}_3\text{PO}_2 \text{ gefunden} \\
 + D &= \frac{0,72 \text{ mg-Atome P als } \text{H}_3\text{PO}_2 \text{ zersetzt nach Gl.(3)}}{4,30 \text{ mg-Atome P als } \text{H}_3\text{PO}_2 \text{ ursprünglich vorhanden}}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & 5,33 \text{ mg-Atome H gefunden} \\
 -2D &= - \frac{1,44 \text{ mg-Atome H entstanden nach Gl. (3)}}{3,89 \text{ mg-Atome H ursprünglich vorhanden}}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & 1,58 \text{ mg-Atome P als } \text{H}_3\text{PO}_2 \text{ gefunden} \\
 - D &= - \frac{0,72 \text{ mg-Atome P als } \text{H}_3\text{PO}_2 \text{ entstanden nach Gl.(3)}}{0,86 \text{ mg-Atome P als } \text{H}_3\text{PO}_2 \text{ ursprünglich vorhanden}}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{Verhältnis } \text{P}_{\text{H}_3\text{PO}_2} / \text{P}_{\text{PH}_3} &= 1,18 \\
 \text{P}_{\text{H}_3\text{PO}_2} / \text{H} &= 1,11
 \end{aligned}$$

d) Polymerisat, dargestellt aus Hypophosphit und Essigsäureanhydrid (Seite 32):

Einwaage: 157,8 mg Polymerisat = 139 mg P (bei 88 % P-Gehalt). Nach Zersetzung mit Kalilauge wurde gefunden:

$$\begin{aligned}
 & 0,56 \text{ mg-Atome P als } \text{PH}_3 \\
 & 1,03 \text{ mg-Atome P als } \text{H}_3\text{PO}_3 \\
 D_A &= 0,47
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & 3,79 \text{ mg-Atome H} \\
 & 2,48 \text{ mg-Atome P als } \text{H}_3\text{PO}_2 \\
 3 D_B &= 1,31 \quad D_B = 0,44
 \end{aligned}$$

Insgesamt gefunden: 4,07 mg-Atome P = 126 mg P

$$D = 1/2 (0,47 + 0,44) = 0,46$$

$$\begin{aligned}
 & 2,48 \text{ mg-Atome P als } \text{H}_3\text{PO}_2 \text{ gefunden} \\
 + D &= \frac{0,46 \text{ mg-Atome P als } \text{H}_3\text{PO}_2 \text{ zersetzt nach Gl.(3)}}{2,94 \text{ mg-Atome P als } \text{H}_3\text{PO}_2 \text{ ursprünglich vorhanden}}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & 3,79 \text{ mg-Atome H gefunden} \\
 - 2D &= - \frac{0,92 \text{ mg-Atome H zersetzt nach Gl. (3)}}{2,87 \text{ mg-Atome H ursprünglich vorhanden}}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & 1,03 \text{ mg-Atome P als } H_3PO_3 \text{ gefunden} \\
 - D = & - \frac{0,46}{0,57} \text{ mg-Atome P als } H_3PO_3 \text{ entstanden nach Gl. (3)} \\
 & 0,57 \text{ mg-Atome P als } H_3PO_3 \text{ ursprünglich vorhanden}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{Verhältnis} \quad P_{H_3PO_3} / P_{PH_3} &= 1,02 \\
 P_{H_3PO_2} / H &= 1,03
 \end{aligned}$$

e) Polymerisat, dargestellt aus Schenckschem Phosphor (Seite 31
Einwaage: 163,8 mg Polymerisat = 145 mg P (bei 88,6 % P-
Gehalt). Nach Zersetzung mit Kalilauge wurde gefunden:

$$\begin{aligned}
 & 0,73 \text{ mg-Atome P als } PH_3 \\
 & 1,16 \text{ mg-Atome P als } H_3PO_3 \\
 D_A = & 0,43 \\
 & 3,58 \text{ mg-Atome H} \\
 & 2,90 \text{ mg-Atome P als } H_3PO_2 \\
 3 D_B = & 0,68 \quad D_B = 0,23
 \end{aligned}$$

Insgesamt gefunden: 4,79 mg-Atome P = 149 mg P

$$\begin{aligned}
 D &= \frac{1}{2} (0,43 + 0,23) = 0,33 \\
 & 2,90 \text{ mg-Atome P als } H_3PO_2 \text{ gefunden} \\
 + D = & \frac{0,33}{3,23} \text{ mg-Atome P als } H_3PO_2 \text{ zersetzt nach Gl. (3)} \\
 & 3,23 \text{ mg-Atome P als } H_3PO_2 \text{ ursprünglich vorhanden} \\
 & 3,58 \text{ mg-Atome H gefunden} \\
 -2D = & - \frac{0,66}{2,92} \text{ mg-Atome H entstanden nach Gl. (3)} \\
 & 2,92 \text{ mg-Atome H ursprünglich vorhanden} \\
 & 1,16 \text{ mg-Atome P als } H_3PO_3 \text{ gefunden} \\
 -D = & - \frac{0,33}{0,83} \text{ mg-Atome P als } H_3PO_3 \text{ entstanden nach Gl. (3)} \\
 & 0,83 \text{ mg-Atome P als } H_3PO_3 \text{ ursprünglich vorhanden}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{Verhältnis} \quad P_{H_3PO_3} / P_{PH_3} &= 1,14 \\
 P_{H_3PO_2} / H &= 1,11
 \end{aligned}$$

f) Polymerisat, dargestellt aus Schenckschem Phosphor

(Seite 31):

Einwaage: 141,2 mg-Atome Polymerisat = 125 mg P (bei 88,6 % P-Gehalt). Nach Zersetzung mit Kalilauge wurde gefunden:

$$\begin{array}{r} 0,54 \text{ mg-Atome P als } \text{PH}_3 \\ 0,82 \text{ mg-Atome P als } \text{H}_3\text{PO}_3 \\ \hline D_A = 0,28 \end{array}$$

$$\begin{array}{r} 3,08 \text{ mg-Atome H} \\ 2,41 \text{ mg-Atome P als } \text{H}_3\text{PO}_2 \\ \hline 3 D_B = 0,67 \quad D_B = 0,22 \end{array}$$

Insgesamt gefunden: 3,77 mg-Atome P = 117 mg P

$$D = 1/2 (0,28 + 0,22) = 0,25$$

$$\begin{array}{r} 2,41 \text{ mg-Atome P als } \text{H}_3\text{PO}_2 \text{ gefunden} \\ + D = 0,25 \text{ mg-Atome P als } \text{H}_3\text{PO}_2 \text{ zersetzt nach Gl. (3)} \\ \hline 2,66 \text{ mg-Atome P als } \text{H}_3\text{PO}_2 \text{ ursprünglich vorhanden} \end{array}$$

$$\begin{array}{r} 3,08 \text{ mg-Atome H gefunden} \\ - 2D = - 0,50 \text{ mg-Atome H entstanden nach Gl. (3)} \\ \hline 2,58 \text{ mg-Atome H ursprünglich vorhanden} \end{array}$$

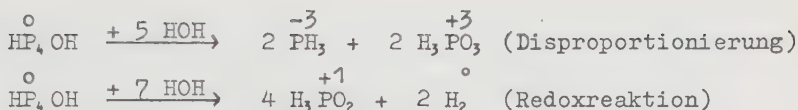
$$\begin{array}{r} 0,82 \text{ mg-Atome P als } \text{H}_3\text{PO}_3 \text{ gefunden} \\ - D = - 0,25 \text{ mg-Atome P als } \text{H}_3\text{PO}_3 \text{ entstanden nach Gl. (3)} \\ \hline 0,57 \text{ mg-Atome P als } \text{H}_3\text{PO}_3 \text{ ursprünglich vorhanden} \end{array}$$

$$\text{Verhältnis } \frac{P_{\text{H}_3\text{PO}_3}}{P_{\text{PH}_3}} = 1,06$$

$$\frac{P_{\text{H}_3\text{PO}_2}}{H} = 1,03$$

4. Berechnung der Oxydationszahl

Um die durchschnittliche Oxydationszahl des Phosphors in dem Polymerisat zu bestimmen, kann man die Zersetzungsversuche in Kalilauge heranziehen und sie mit Hilfe der Bruttogleichungen



unter rechnerischer Eliminierung der Sekundärreaktion



nach folgendem Schema bestimmen:

Als Beispiel diene der Versuch, a, Seite 38. Unter rechnerischer Eliminierung der Sekundärreaktion wurden folgende zersetzungsprodukte erhalten (jeweils mg-Atome P bzw. H):

H_3PO_2 : 2,97, H: 2,92, H_3PO_3 : 0,65, PH_3 : 0,63

0,65	$\overset{+3}{\text{P}}$	ergeben die Oxydationszahl	$+3 \cdot 0,65 = 1,95$
0,63	$\overset{-3}{\text{P}}$	ergeben die Oxydationszahl	$-3 \cdot 0,63 = -1,99$
1,28	P	ergeben die Oxydationszahl	+0,06
		Dazu kommt die Redoxreaktion	
	$\overset{+1}{2,97 \text{ P}} + 2,92 \text{ e}^-$	$= 2,95 \text{ P}$ (Mittelwert)	
2,95	P	ergeben die Oxydationszahl	0
4,23	P	ergeben die Oxydationszahl	+0,06
1	P	ergibt die Oxydationszahl	+0,014

Die Fehler bei den Einzelbestimmungen sind nach Seite 24:

PH_3 : $\pm 0,03$ mg-Atome P, H_3PO_3 : $\pm 0,08$ mg-Atome P,
H: $\pm 0,3$ mg-Atome H, H_3PO_2 : $\pm 0,08$ mg-Atome P

Mit den von G. Fenner^{33), 17)} angegebenen Formeln wurden die Fehler bei der Bestimmung der Oxydationszahl berechnet:

$\overset{+3}{\text{P}}$ ($\pm 0,03$)	ergibt die Oxydationszahl	$+3 \cdot (\pm 0,03) = \pm 0,09$
$\overset{-3}{\text{P}}$ ($\pm 0,08$)	ergibt die Oxydationszahl	$-3 \cdot (\pm 0,08) = \pm 0,24$
P ($\pm 0,09$)	ergibt die Oxydationszahl	$\pm 0,26$
	Dazu kommt die Redoxreaktion	
	$\overset{+1}{\text{P}} (\pm 0,08) + \text{e}^- (\pm 0,3) = \overset{0}{\text{P}} (\pm 0,31)$	
P ($\pm 0,31$)	ergibt die Oxydationszahl	0 $\pm 0,31$
P ($\pm 0,32$)	ergeben die Oxydationszahl	(OZ) $\pm 0,40$

Mit der Formel von Fenner für Quotienten ergibt sich daraus für die Oxydationszahl des Phosphors in dem Polymerisat $(OZ)_P$ (bezogen auf 1 Grammatom P):

$$(OZ)_P = (OZ)_P \pm \frac{1}{P^2} \sqrt{P^2 \cdot 0,16 + (OZ)^2 \cdot C,1}$$

Für die einzelnen Versuche ergeben sich nachstehende Werte der Oxydationszahl:

Versuch a (Seite 38): $(OZ)_P = 0,01 \pm 0,09$

Versuch b (Seite 38): $(OZ)_P = -0,02 \pm 0,09$

Versuch c (Seite 39): $(OZ)_P = +0,07 \pm 0,07$

Versuch d (Seite 40): $(OZ)_P = +0,01 \pm 0,10$

Versuch e (Seite 41): $(OZ)_P = +0,07 \pm 0,08$

Versuch f (Seite 42): $(OZ)_P = +0,02 \pm 0,11$

arithmetischer Mittelwert $= +0,03 \pm 0,09$
=====

5. Elektrophorese

Es wurde eine einfache Anordnung nach Wieland und Fischer³⁴⁾ benutzt. Zwischen zwei Glasplatten 5 mal 18 cm liegen an den Randseiten zwei dünne Glasstege 1 mal 18 cm. Zwischen diesen Glasstegen befindet sich das Elektrophoresepapier, ca. 2,5 mal 25 cm. Die beiden herausragenden Enden des Elektrophoresepapieres tauchen in Petrischalen. Das Papier wird mit einer Pufferlösung getränkt und die Petrischalen werden ebenfalls damit gefüllt. Dann werden in die Schalen die Kohleelektroden hineingetaucht. Auf die Mitte des Papieres wird die zu untersuchende Lösung mit einer Pipette aufgetragen.

Benutzt wurde eine Gleichspannung von 300 Volt, gewonnen aus dem Wechselstromnetz mit einem Selengleichrichter in Brückenschaltung (250 mA maximale Belastbarkeit), einem Siebkondensator (32 Mikrofara) und einem Schutzwiderstand (Glühlampe 25 Watt, 250 Volt).

Einige Milligramme Polymerisat wurden in wenig Äthylendiamin gelöst. Von dieser Lösung wurden einige Tropfen auf die Mitte des zuvor in der üblichen Weise mit Pufferlösung getränkten Elektrophoresepapieres aufgetragen. Als Pufferlösung diente eine 5%ige wäßrige Lösung von Äthylendiamin, die mit etwas Salzsäure auf $p_H = 10$ gebracht wurde. Darauf wurde an beiden Enden des Papierstreifens die Gleichspannung von 300 Volt angelegt. In 2 Stunden wanderte der rote Fleck des Polymerisats in Richtung Anode um 8 cm.

Da sich das Polymerisat $(HP_4OH)_n$ in Äthylendiamin unter Salzbildung auflöst, sollte hier etwa das Salz $[H_2N-CH_2-CH_2-NH_2]^+(HP_4O)^-$ vorliegen, wobei das rotgefärbte Anion $(HP_4O)^-$ zur Anode wandert.

Wegen der verhältnismäßig starken Bindung des H-Atoms an Phosphor könnte auch ein gewisser Anteil des Anions $(P_4OH)^-$ vorliegen.

6. Elektrolyse

Für die Elektrolyse wurde ein kleines U-Rohr verwendet, in das eine klare Lösung des Polymerisates in Methanol und Natriummethylat eingefüllt wurde. In die beiden Schenkel des U-Rohres wurden Kohleelektroden in die Flüssigkeit ca. 1 cm tief hineingetaucht und mit einer Gleichstromquelle von 300 Volt verbunden. Nach einer Stunde zeigte sich folgendes Bild:

An der Kathode (und bis zu 4 cm darunter) war die rote Lösung verschwunden, dort befand sich eine trübe, gelbliche Zone von ausgeflocktem Polymerisat. An der Anodenseite dagegen stand die rote Lösung unverändert bis zur Höhe der eingetauchten Kohleelektrode. Vom tiefsten Punkt der eingetauchten Anode bis zum Flüssigkeitsspiegel - also etwa 1 cm - war die Lösung vollkommen wasserklar und zeigte einen p_H -Wert von etwa 5. Die trübe Flüssigkeit an der Kathode hatte dagegen einen p_H -Wert von ungefähr 12.

In der Lösung dürfte das Salz (HP_4ONa) vorliegen, aus dem durch Hydrolyse (HP_4OH) entsteht. Das rotgefärbte Ion $(HP_4O)^-$ wandert zur Anode und dürfte nach der Entladung über einen vielleicht peroxydartigen Körper $HP_4-O-O-P_4H$ weiter zerfallen unter Bildung verschiedener Säuren des Phosphors und anderer unbekannter Produkte. Das Ion Na^+ bzw. H^+ wandert zur Kathode, wo das Proton entladen wird. Dadurch wird die Lösung an der Kathode alkalischer und bewirkt die Ausflockung des Polymerisates $(HP_4OH)_n$.

7. Infrarotspektren

Zur Aufklärung der Bindungsverhältnisse in den Polymerisaten wurde die Infrarotspektroskopie herangezogen. Es stand ein Infrarotspektrograph der Firma Perkin-Elmer, Modell 421 mit Gitter zur Verfügung. Die Substanzproben wurden in der bekannten Weise mit Kaliumbromid oder Caesiumjodid gemischt und gepreßt.

Es sei zunächst eine Zusammenstellung von Infrarot-Absorptionsbanden nach den Angaben von Corbridge und Lowe³⁵⁾,

Mutschin und Maennschen³⁹⁾, Cross³⁸⁾, Nakanishi³⁶⁾, Nakamoto³⁷⁾ und Szymanski⁴⁰⁾ gegeben (Angaben in Wellenzahlen, cm^{-1}):

P-H	(mittel)	2200-2500
H ₂ O	(Valenzschwingung)	3200-3600
H ₂ O	(Knickschwingung)	1600-1750
P-OH	(Valenzschwingung) (schwach)	2920-2560
P-OH	(Knickschwingung)	1200-1500
	und	850-1000
PO	(stark)	900-1300
P-O-P	(stark)	850- 950
	und (schwach)	650-800
P-OH		500-650
P-P		350-600

Aus den zum Teil voneinander abweichenden Angaben der einzelnen Autoren ist das hier vorliegende Zahlenmaterial ausgezogen, ohne damit andere Angaben als ungenügend abzulehnen oder diese hier gegebenen Werte als endgültig anzusehen.

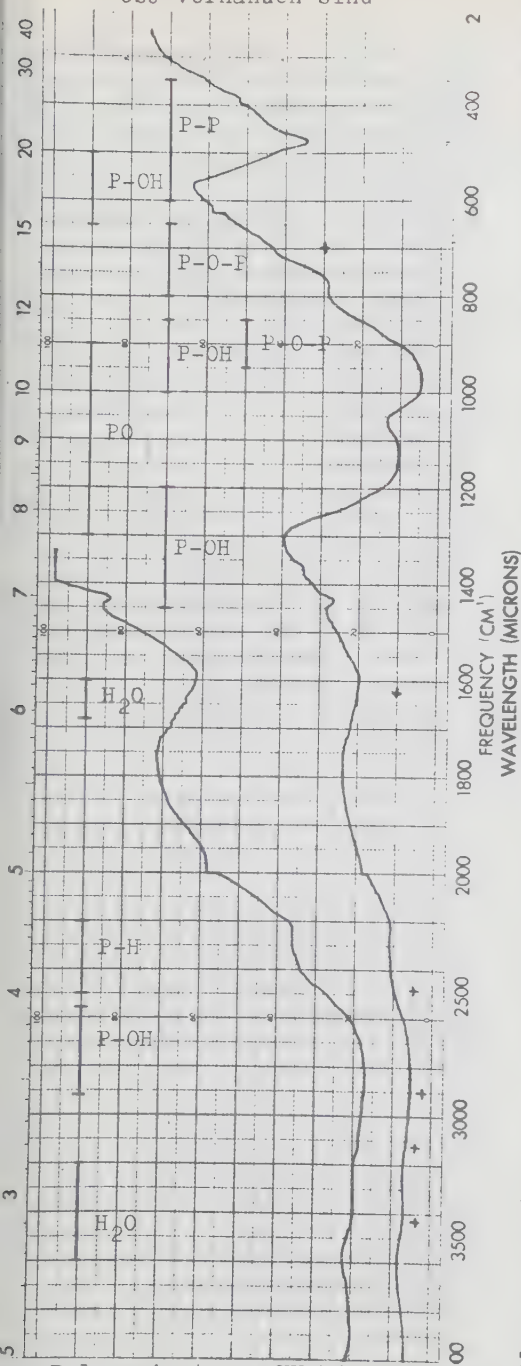
Mit Hilfe der IR-Aufnahmen sollte vor allem ein unabhängiger Beweis für das Vorhandensein der P-H- und P-OH-Bindungen in $(\text{HP}_4\text{OH})_n$ erbracht werden. Die Aufnahmen der Absorption, die sich über das Gebiet zwischen 4000 cm^{-1} und 250 cm^{-1} erstrecken, zeigen die erwartete P-H-Valenzschwingungsbande bei 2225 cm^{-1} . Die Bande ist allerdings nur sehr schwach und es wurden deshalb Vergleichsaufnahmen anderer Verbindungen herangezogen um festzustellen, ob die geringe Intensität der P-H-Valenzschwingungsbande mit der gefundenen Formel $(\text{HP}_4\text{OH})_n$ vereinbar ist. Die Vergleichsaufnahmen des nach Schenck¹⁵⁾ hergestellten sogenannten festen, aber tatsächlich amorphen Phosphorwasserstoffs⁴²⁾ der ungefähren Zusammensetzung P_{12}H_6 zeigen eine P-H-Valenzschwingungsbande ebenfalls bei 2225 cm^{-1} , die genauso schwach oder nur wenig stärker auftritt als bei dem Körper $(\text{HP}_4\text{OH})_n$ (Abb. 7). Da die relative Zahl der P-H-Bindungen im festen Phosphorwasserstoff etwa

doppelt so hoch ist wie in $(\text{HP}_4\text{OH})_n$, kann die gefundene Intensität der P-H-Valenzschwingungsbande durchaus als Beweis für das Vorhandensein einer in der Größenordnung der Formel $(\text{HP}_4\text{OH})_n$ entsprechenden Anzahl von PH-Bindungen gewertet werden. Die relativ geringe Intensität der P-H-Schwingungsbande in $(\text{HP}_4\text{OH})_n$ und im P_{12}H_6 ist zum Teil auf die hohe Untergrundabsorption im Bereich der Molekülschwingungsfrequenzen zurückzuführen. Bei den gelb bzw. rötlich gefärbten Substanzen sind im Infrarotgebiet wahrscheinlich noch Elektronenübergänge möglich. Ein weiterer Grund für die geringe Intensität der Schwingungsbanden ist die große Breite der Absorptionsbanden, wie sie für amorphe Stoffe charakteristisch sind. Die Breite der Absorptionsbanden wird im vorliegenden Fall wahrscheinlich noch durch eine sehr uneinheitliche Vernetzung der hochpolymeren Moleküle verstärkt.

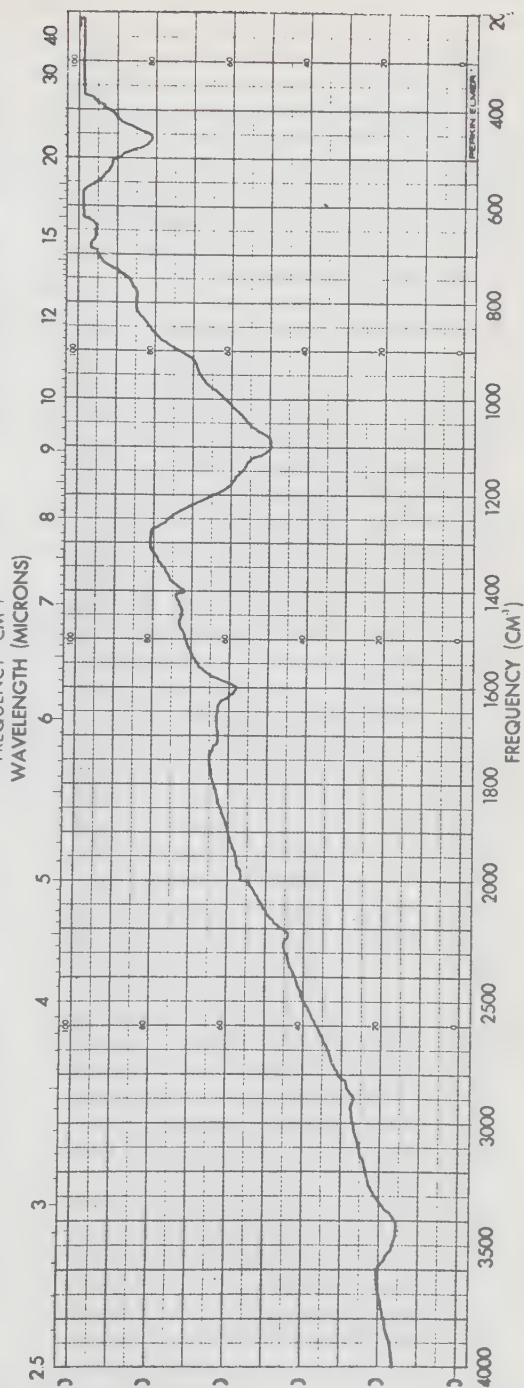
Die P-P-Valenzschwingung, die zwischen 400 und 600 cm^{-1} zu erwarten wäre, konnte nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden. Bei einigen der auf verschiedene Art dargestellten Präparate (Abb. 1, 2) zeigte das IR-Spektrum zwar bei ungefähr 480 cm^{-1} eine relative starke Bande, jedoch immer nur dann wenn auch im Gebiet zwischen 1300 und 800 cm^{-1} starke Absorptionsbanden auftreten (Abb. 6). Aus dieser Tatsache kann geschlossen werden, daß es sich bei diesen Banden um P-OH- bzw. P-O-P-Schwingungen handelt. Beide Schwingungen müssen nach der gefundenen Zusammensetzung des Körpers erwartet werden, da ja, wie früher beschrieben, angenommen werden kann (Seite 59), daß zwischen den OH-Gruppen teilweise Anhydrierung stattfindet. Aus der bei den einzelnen Präparaten unterschiedlichen Intensität dieser Banden kann allerdings geschlossen werden, daß bei der Präparation in manchen Fällen eine geringfügige Oxydation der Substanz erfolgte.

Vergleichsaufnahmen von violetterm Phosphor und "festem" Phosphorwasserstoff, zeigten, daß die P-P-Valenzschwingung polymerer Verbindungen mit P-P-Bindung nicht oder nur sehr wenig infrarotaktiv ist. Es kann also nicht entschieden

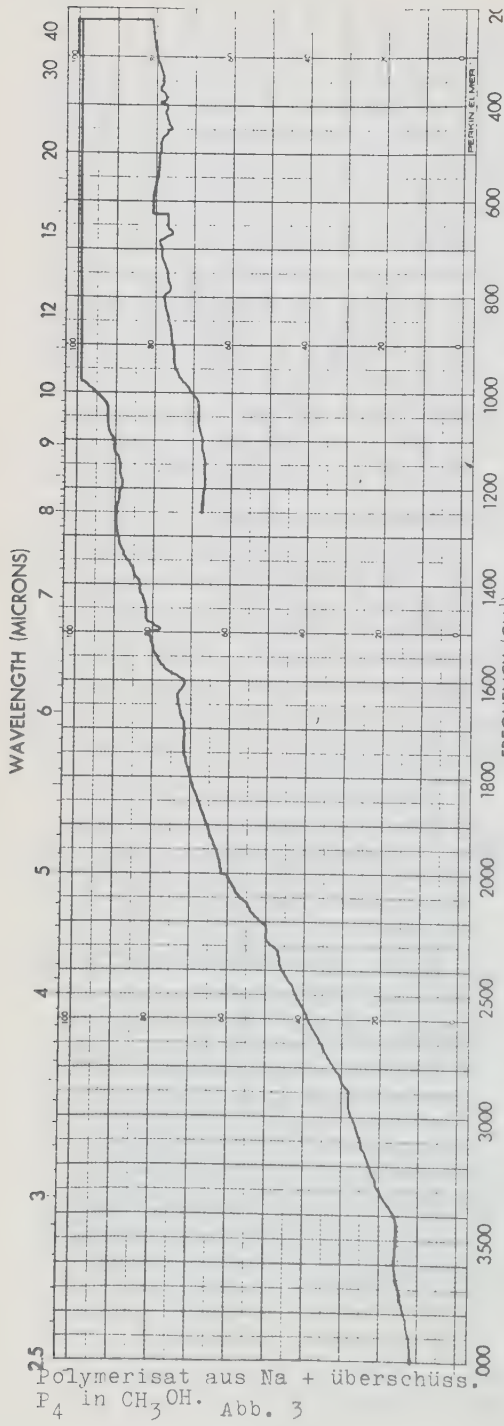
+) = Banden, die im KBr bzw.
CsJ vorhanden sind



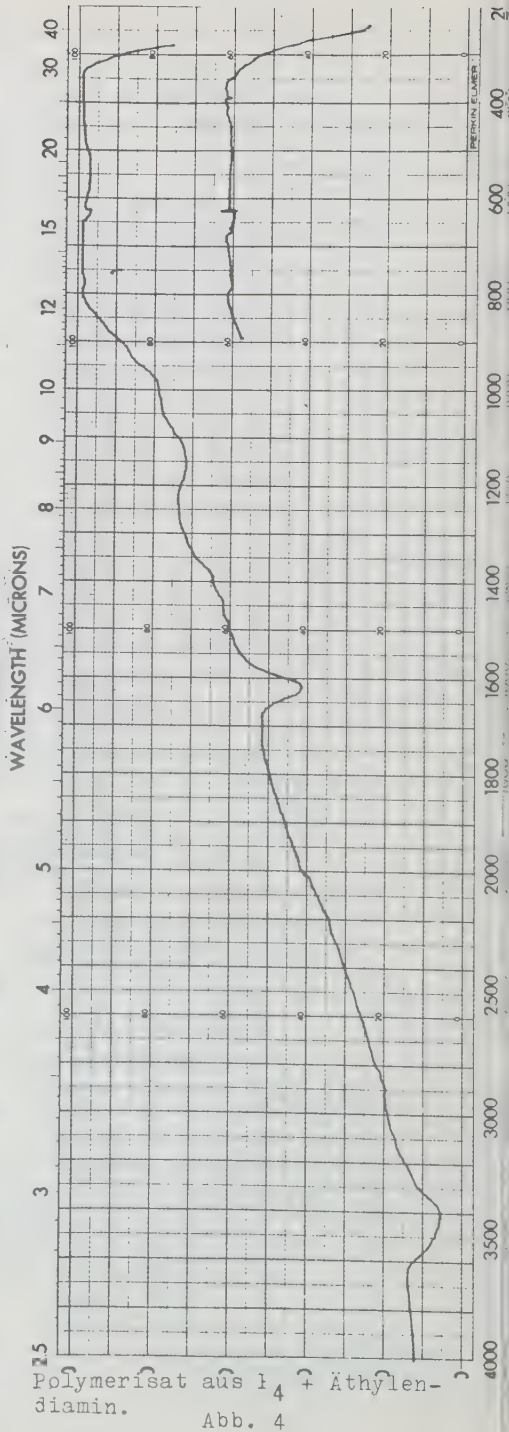
Polymerisat aus KH_2PO_4 und
Essigsäureanhydrid.
Abb. 1



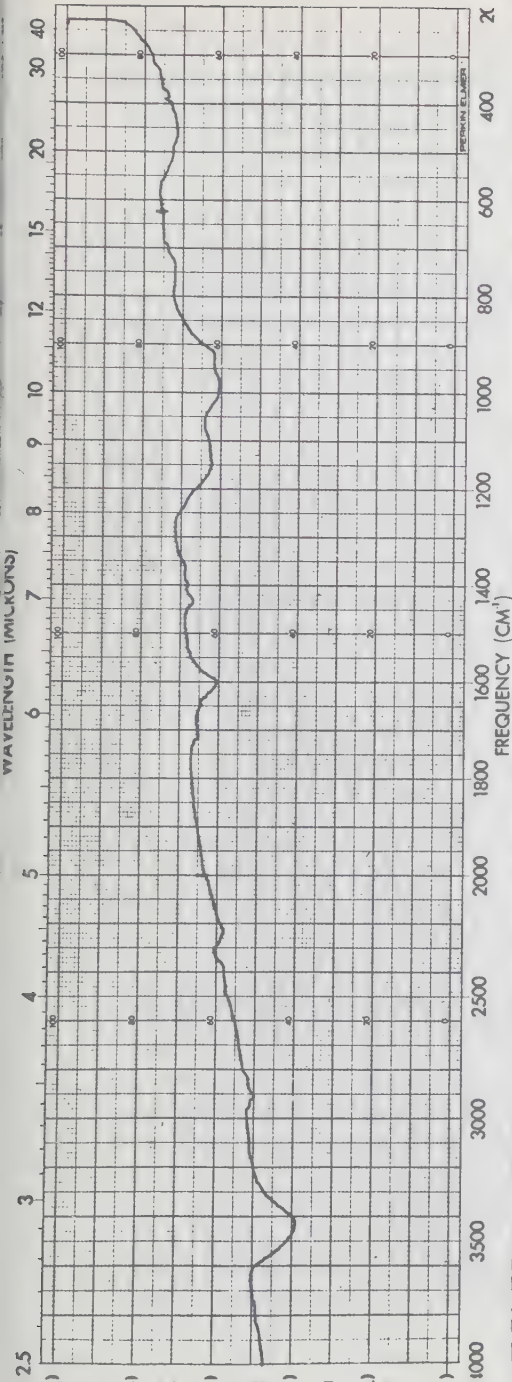
Polymerisat aus Na + P_4 in
tert. Butanol.
Abb. 2



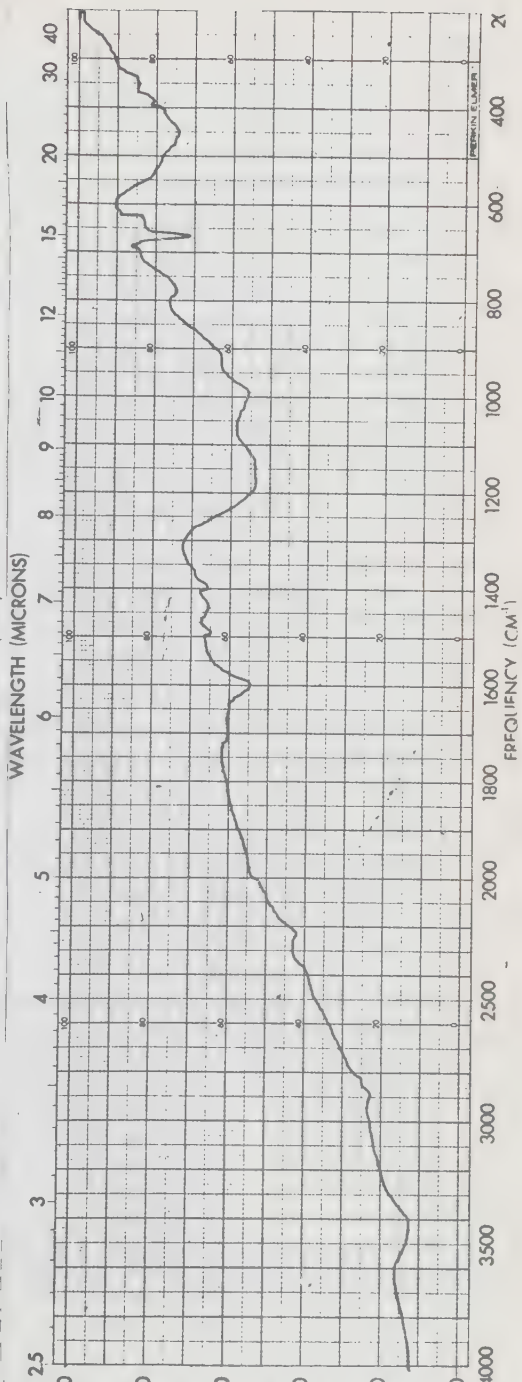
Polymerisat aus Na + überschüss. P₄ in CH₃OH. Abb. 3



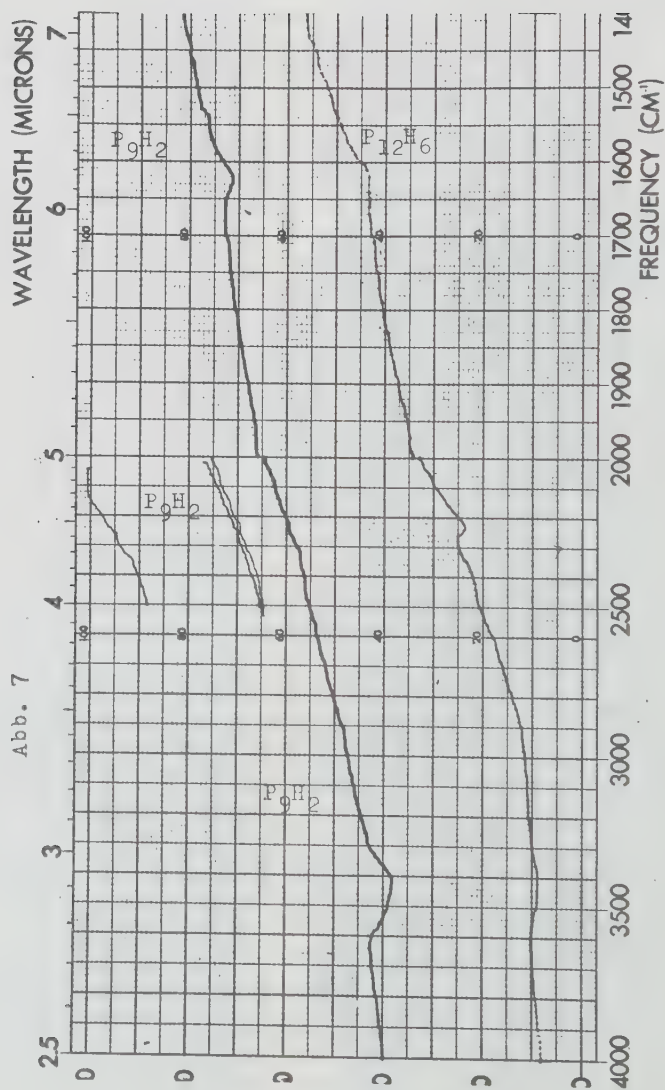
Polymerisat aus 1₄ + Äthylen-diamin. Abb. 4



Polymerisat aus Na + P₄ in Methanol. Abb. 5



Polymerisat aus Mg + P₄ in Methanol. Abb. 6



werden, in welchem Umfang in der oben angeführten Bande P-P-Valenzschwingungen beteiligt sind.

Die verschiedene Durchlässigkeit der einzelnen Proben ist durch verschiedene Einwaage, die wechselnde Eigenfarbe und die verschieden starke Abschwächung des Vergleichsstrahles im Infrarotspektrographen bedingt.

In den einzelnen Aufnahmen der Polymerisate erkennt man mehr oder weniger deutlich folgende Banden:

P-H	2225 cm^{-1}
H ₂ O	3600 und 1600
P-OH	1400 und 500
PO	900 - 1200
P-O-P	ca. 800
P-P	ca. 450 (überlagert von P-OH)

Die Banden bei 3450, 3120, 2900, 2480, 1650 und 700 cm^{-1} sind bereits im verwendeten KBr bzw. CsJ vorhanden.

Insgesamt zeigen die Infrarotaufnahmen der Substanzen keine ausgeprägten und scharfen Absorptionsbanden. Unter Berücksichtigung der hohen Untergrundabsorption und der polymeren, amorphen Struktur, die für diese Untersuchungsmethode relativ ungünstige Bedingungen ergibt, können die Ergebnisse der Infrarotaufnahmen als übereinstimmend mit den analytischen Untersuchungsergebnissen gewertet werden.

Bei den Infrarotaufnahmen fällt die bemerkenswerte Übereinstimmung der Spektren aller im Rahmen dieser Arbeit dargestellten amorphen gelben Substanzen auf. Das berechtigt wohl zu dem Schluß, daß es sich hierbei um sehr ähnlich strukturierte Substanzen handelt, die aus einer Grundsubstanz HP_4OH entstanden sind und später durch verschieden starke Anhydrierung (je nach den Darstellungsbedingungen) geringfügig verschiedene Vernetzungsgrade und Analysenwerte aufweisen.

8. Magnetische Kernresonanz

Zwei Proben des Polymerisates $(\text{HP}_4\text{OH})_n$ wurden in verschlossenen Glasampullen in dem Kernresonanzspektrometer V 4210 A

der Firma Varian untersucht +). Die P^{31} -Resonanzlinie war in kein Multiplett aufgespalten, sie war so breit, daß sich kein definierter Wert der chemischen Verschiebung angeben ließ.

Die H^1 -Resonanzlinie war ebenfalls sehr breit und nicht aufgespalten, so daß man daraus nichts entnehmen konnte. Bei einer Probe war der breiten H^1 -Resonanzlinie eine schmale Resonanzlinie überlagert, die die Gegenwart von nicht gebundenem Wasser anzeigte. Hier handelte es sich um Spuren von bei der vorangegangenen Trocknung im Hochvakuum zurückgebliebenen Wassers, auf das diese Methode bekanntlich außerordentlich empfindlich anspricht.

Eine andere, noch sorgfältiger getrocknete Probe des Polymerisats zeigte nur eine breite Resonanzlinie und deutete damit die Gegenwart von gebundenem Wasserstoff an.

+) Die Messungen wurden mit freundlicher Erlaubnis von Herrn Professor Dr. H. Hartmann im Institut für Physikalische Chemie der Universität Frankfurt am Main von Herrn Dr. Sillescu ausgeführt.

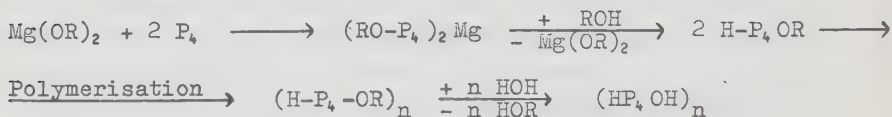
D. Deutung der Ergebnisse

Royen und Kahl hatten bereits 1960 das Polymerisat $(HP_4OH)_n$ durch Einwirkung von Phosphor auf eine alkoholische Natriumalkoholatlösung hergestellt und dabei gleichzeitig die Zersetzungsprodukte PH_3 und H_3PO_3 (nach Verseifung des Esters) quantitativ bestimmt, wobei sie jedoch ein Überwiegen des als PH_3 erfaßten Phosphors feststellten. Sie führten das darauf zurück, daß ein Teil des leichtflüchtigen Trimethylphosphits mitgerissen und so beim Phosphin erfaßt wurde.

Um das trotz des Siedepunktes von $111^\circ C$ leichtflüchtige Trimethylphosphit zurückzuhalten, wurde darum jetzt eine mit Trockeneis ($-79^\circ C$) gefüllte Kühlfalle zwischen den Reaktionskolben und die mit $HgCl_2$ -Lösung gefüllten Waschflaschen eingeschaltet. Eine Kondensation des Phosphins in der Kühlfalle brauchte nicht zu befürchtet werden, da Phosphin bei $-87,8^\circ C$ siedet. Mit dieser Verbesserung der Versuchsanordnung nähert sich das Verhältnis $P_{H_3PO_3} / P_{PH_3}$ weitgehend dem Wert 1.

In einem weiteren Versuch sollte dann geprüft werden, ob bei der Einwirkung von über s c h ü s s i g e m Phosphor auf Natriumalkoholat ein Polymerisat mit höherem Phosphorgehalt gewonnen werden kann. Bemerkenswerterweise konnte innerhalb der Fehlergrenzen kein erhöhter Phosphorgehalt in dem Polymerisat festgestellt werden. In diesen Versuchen zeigte es sich, daß das Mengenverhältnis von Na : P nur von Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist. Das Polymerisat $(HP_4OH)_n$ entsteht auch noch bei dem Verhältnis (mg-Atome) von Na : P = 1 : 7,65, wobei schließlich nach Beendigung des Versuches sich ein Verhältnis von Na : P (P im Polymerisat) wie 1 : 5,04 ergab, also weit weniger als 1 Na auf 1 P. Das bedeutet, daß sich das Natrium aus dem Polymerisat immer wieder abgespaltet und mit weiterem Phosphor neues Polymerisat gebildet hat, wie das aus dem Reaktionsmechanismus (Seite 17) hervorgeht.

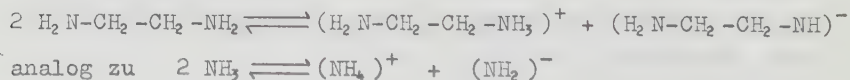
In weiteren Versuchen sollte festgestellt werden, ob auch Alkoholate mit höherwertigen Metallen in alkoholischer Lösung mit farblosem Phosphor ein Polymerisat zu bilden vermögen. Aus Magnesiumalkoholat läßt sich in der Tat ein Polymerisat $(HP_4OH)_n$ gewinnen. Die Bildungsgleichung wäre folgendermaßen zu formulieren:



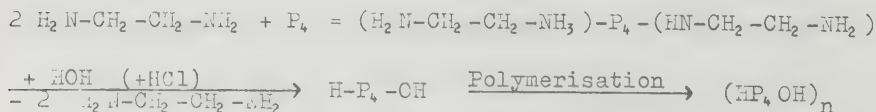
Aus Aluminiumalkoholat und Phosphor läßt sich jedoch kein Polymerisat $(HP_4OH)_n$ darstellen.

Löst man Natrium in tertiärem Butanol auf, so entsteht tertiäres Natriumbutylat $NaO-C(CH_3)_3$, das auch mit zugesetztem Phosphor unter Bildung des Polymerisates $(HP_4OH)_n$ reagiert. Diese Bildungsgleichung ist auf Seite 17 formuliert, wobei hier $R = -C(CH_3)_3$ ist.

Wird farbloser Phosphor zu wasserfreiem Äthylendiamin zugesetzt, so färbt sich die Flüssigkeit nach einigen Minuten tiefrot und der Phosphor löst sich in wenigen Tagen bei Raumtemperatur vollständig auf, wobei kein Phosphin entsteht. Aus dieser roten, klaren Lösung fällt beim Ansäuern ebenfalls das gelbliche Polymerisat aus. Infolge der Ähnlichkeit von flüssigem NH_3 und $H_2N-CH_2-CH_2-NH_2$ kann man auch für Äthylendiamin eine Eigendissoziation gemäß



annehmen. Dann kann man auch analog zu der Reaktion $NaOR + P_4$ (Seite 17) formulieren:

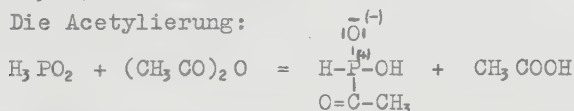


Daß dieselbe Reaktion auch mit Schenckschem Phosphor an Stelle von farblosem Phosphor abläuft, ist nicht verwunderlich, da der Schencksche Phosphor selbst noch ein reaktionsfähiges Polymerisat ist. Demgegenüber gelingt es aus rotem Phosphor und Äthylendiamin nicht mehr, ein Polymerisat $(HP_4OH)_n$ zu isolieren.

Über die Entstehungsweise des Polymerisates aus Hypophosphit und Essigsäureanhydrid läßt sich noch nichts Endgültiges sagen, da diese Reaktion sehr kompliziert sein dürfte. Kasperek¹²⁾ stellte fest, daß in einer essigsauren Lösung von Hypophosphit bei Zusatz von Acetanhydrid beim Siedepunkt dieser Mischung neben etwas Polymerisat noch Phosphin, Phosphit, Phosphat, Pyrophosphit, Pyrophosphat, Acetylhypophosphit und ein noch nicht identifizierter Stoff (löslich in Azeton) entstehen.

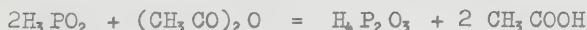
Nach Kasperek sind zwei Möglichkeiten für die Reaktion von H_3PO_2 mit Essigsäureanhydrid denkbar:

1. Die Acetylierung:



Das Acetylhypophosphit konnte Kasperek auf diese Weise präparativ darstellen.

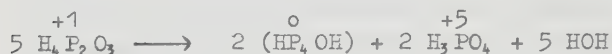
2. Die Dehydratation:



Nach der zweiten Reaktion sollte das zur Zeit noch nicht bekannte Anhydrid der unterphosphorigen Säure, nämlich $H_4P_2O_3$, entstehen. Die höheren Oxydationsstufen des Phosphors entstehen durch Disproportionierung des Hypophosphits. Pyrophosphit und Pyrophosphat entstehen durch die Kondensationsreaktion des Phosphits bzw. Phosphats mit Essigsäureanhydrid.

Über die Substanz $(P_4OH)_x$ macht Kasperek keine näheren Angaben, er vermutet nur, daß sie aus PH_3 und Essigsäureanhydrid entsteht (siehe Seite 11) und bezieht sich im übrigen wegen der Zusammensetzung dieses Stoffes auf

Harnisch. Aus den Reaktionsgleichungen von Kasperek läßt sich jedoch eine neue Gleichung aufstellen, nach der über unbekannte Teilschritte die Bildung des Polymerisates (HP_4OH) etwa ablaufen könnte:



Danach sollte also das Anhydrid der unterphosphorigen Säure $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_3$ disproportionieren unter Bildung des Polymerisates neben Phosphorsäure. Die Phosphorsäure konnte Kasperek tatsächlich chromatographisch nachweisen. Da jedoch daneben noch die oben erwähnten weiteren Säuren des Phosphors entstehen, so dürfte die Gesamtreaktion wegen der Vielzahl der entstehenden Produkte sehr unübersichtlich sein.

Von diesem nach den verschiedenen Methoden dargestellten Polymerisat wurden dann quantitative Analysen ausgeführt. Der Phosphorgehalt der einzelnen Produkte liegt bei $88,4 \pm 1,2$ % P, der Gehalt an Wasserstoff beträgt $1,0 \pm 0,3$ % H, der Gehalt an Kohlenstoff beträgt etwa 0,1 %, was dem Blindwert entspricht. Diese Schwankungen übersteigen bei weitem die analytischen Fehlergrenzen. Harnisch⁹⁾, der allerdings bei anderer Reaktionsführung ähnliche Analysenergebnisse bei seiner gelben Substanz erhielt, bemerkte dazu: "Es dürfte sich jedoch, wie schon die schwankende Zusammensetzung zeigt, bei der dargestellten Substanz nicht um eine definierte chemische Verbindung handeln." Die theoretischen Analysenwerte wären folgende: für HP_4OH 87,3 % P und 1,4 % H, für P_4OH 87,9 % P und 0,7 % H und für P_4O 88,6 % P. Diesem hier behandelten Polymerisat kommt also nur im Grenzfall die Zusammensetzung $(\text{HP}_4\text{OH})_n$ zu, in der der Phosphor die Oxydationszahl null hat. Tatsächlich gefunden wurde eine Oxydationszahl von $0,03 \pm 0,09$.

Der für die Zusammensetzung $(\text{HP}_4\text{OH})_n$ geforderte Wasserstoffgehalt von 1,4 % H sowie der Phosphorgehalt von 87,3 % P konnten analytisch nicht bestätigt werden. Diese Abweichungen von der theoretischen Zusammensetzung kann man

dadurch erklären, indem man annimmt, daß sich jeweils aus den (HP_4OH) -Einheiten des Polymerisates unter Austritt von Wasser an einigen Stellen unter Kondensation $(\text{HP}_4\text{OP}_4\text{H})$ -Einheiten bilden. Aus 10 angenommenen (HP_4OH) -Einheiten erhält man beispielsweise durch fortlaufenden Austritt von m Molekülen H_2O folgende Bruttozusammensetzungen:

m	Bruttozusammensetzung	% P	% H	% O
0	$(\text{P}_4\text{H}_2\text{O})_{10}$	87,31	1,42	11,27
1	$(\text{P}_4\text{H}_{1,8}\text{O}_{0,9})_{10}$	88,44	1,29	10,27
2	$(\text{P}_4\text{H}_{1,6}\text{O}_{0,8})_{10}$	89,60	1,16	9,24
3	$(\text{P}_4\text{H}_{1,4}\text{O}_{0,7})_{10}$	90,77	1,03	8,20
4	$(\text{P}_4\text{H}_{1,2}\text{O}_{0,6})_{10}$	91,98	0,89	7,13
5	$(\text{P}_4\text{HO}_{0,5})_{10}$	93,22	0,76	6,02

Durch diese Kondensation unter Austritt von Wasser vernetzen sich die ursprünglich vorliegenden Ketten des Körpers $(\text{HP}_4\text{OH})_n$ und ergeben ein polymeres Netzwerk. Zusätzliche Vernetzungen sind durch Aufbrechen der P_4 -Tetraeder möglich. Der Phosphorgehalt wird höher, und der Wasserstoffgehalt niedriger, wie das auch in den quantitativen Analysen gefunden wurde. Durch den wechselnden Kondensationsgrad erklären sich ferner zwanglos die Schwankungen in der analytischen Zusammensetzung, die jedoch stets in den in obiger Tabelle angegebenen Grenzen bleibt. Durch die Kondensationsreaktion verändert sich die Oxydationszahl des Phosphors in dem Polymerisat nicht, sondern bleibt für alle darausstehenden Bruttozusammensetzungen null, wie das auch analytisch gefunden wurde.

Zur Bestimmung der Oxydationszahl des Phosphors in dem Polymerisat werden Proben des Körpers in 10%iger Kalilauge zersetzt und die dabei auftretenden Zersetzungsprodukte PH_3 , H_3PO_3 , H_2 und H_3PO_2 quantitativ bestimmt.

Nach Royen und Kahl sowie nach Doiwa und Appelt (Mechanismus Seite 18) sollten bei der Zersetzung des Polymerisates in wäßriger Lauge äquivalente Mengen

Phosphin und Phosphit sowie Hypophosphit und Wasserstoff entstehen:



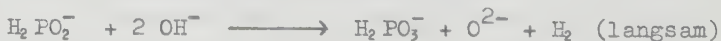
Diese beiden Reaktionen laufen in wäßriger Lauge nebeneinander ab, wobei die zweite Reaktion bevorzugt ist.

In einer Reihe von Zersetzungsversuchen des Polymerisates mit 10%iger Kalilauge zeigte sich nun, daß die obigen Bruttogleichungen nur angenähert erfüllt werden. Das beobachtete Überwiegen von H_3PO_3 über PH_3 sowie von H über H_3PO_2 läßt sich unter Annahme einer Sekundärreaktion, nämlich der Zersetzung der ursprünglich entstandenen H_3PO_2 in H_3PO_3 und H_2 erklären:



Unter Hinzunahme dieser Sekundärreaktion erhält man befriedigende Werte für die Gesamtreaktion und die daraus abgeleitete Bestimmung der Oxydationszahl des Phosphors in diesem Körper.

Sieverts und Loessner⁴³⁾ studierten die Kinetik der Zersetzungsreaktion von Hypophosphit zu Phosphit und Wasserstoff, die in alkalischer Lösung direkt abläuft, in neutralem Medium bei Gegenwart von Katalysatoren wie zum Beispiel Platin, Palladium, Kupfer. Nach van Wazer⁴⁴⁾ verläuft diese Reaktion in Teilschritten:



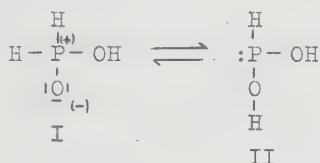
Die Geschwindigkeitskonstante k

$$-d(\text{H}_2\text{PO}_2^-)/dt = k(\text{H}_2\text{PO}_2^-)(\text{OH}^-)^2$$

wurde zu $3 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ bei 100°C bestimmt.

Die Oxydation von Hypophosphit (mit Halogenen, Metallionen usw.) sowie der Austausch von einem gebundenen

Wasserstoffatom zwischen Hypophosphit und Wasser verläuft über eine aktivierte Form(II) der normalen H_3PO_2 (I):



Aus kinetischen Studien geht hervor, daß diese aktivierte Form der unterphosphorigen Säure gegenüber der normalen Form mit vierbindigen Phosphor nur im Verhältnis von 1 zu 10^{12} vorkommt.

Es ist anzunehmen, daß aus dem Polymerisat bei der Zersetzung teilweise die aktivierte Form der unterphosphorigen Säure entsteht, die dann sofort weiterreagiert unter Bildung von Phosphit und Wasserstoff. Damit wäre das Überwiegen von H_3PO_3 und H bei der Gesamt-Zersetzungsreaktion erklärt. Eine Lösung von KH_2PO_2 in 10%iger Kalilauge verändert jedoch nicht ihren Gehalt an Hypophosphit beim Stehenlassen bei Raumtemperatur, auch nach drei Wochen konnte kein Phosphit nachgewiesen werden. Bei der Zersetzung des Polymerisats mit Lauge konnte infolge der anderen Ausgangssituation also teilweise die aktivierte Form der unterphosphorigen Säure entstehen, die dann gleich weiterreagiert, wie das die Versuche zeigten.

Aus diesen Zersetzungsversuchen konnte dann die Oxydationszahl des Phosphors in dem Polymerisat berechnet werden. Unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen schwankten die Oxydationszahlen bei 6 Versuchen zwischen -0,11 und +0,15. Die mittlere Oxydationszahl ist $+0,03 \pm 0,09$ (Seite 44). Die theoretische Oxydationszahl des Phosphors wäre in HP_4OH null, in P_4OH + 0,25 und in P_4O + 0,5. Auf Grund der Oxydationszahl käme also diesem Polymerisat im Grenzfalle die Zusammensetzung $(\text{HP}_4\text{OH})_n$ am nächsten.

Die Elektrophorese und Elektrolyse von Lösungen des Polymerisates sowie die Infrarotspektren des amorphen Körpers wurden bereits im experimentellen Teil interpretiert.

Zusammenfassung

=====

In vorliegender Arbeit werden eine Reihe von Darstellungsmethoden für ein Polymerisat der Grenzformel $(HP_nCH)_n$ beschrieben:

- 1) Reaktion von Natriummethylat in Methanol mit überschüssigem farblosem Phosphor.
- 2) Reaktion von Magnesiummethylat in Methanol mit farblosem Phosphor.
- 3) Reaktion von tertiärem Natriumbutylat in tertiärem Butanol mit farblosem Phosphor.
- 4) Einwirkung von Äthylendiamin auf Schenkschen Phosphor.
- 5) Einwirkung von Äthylendiamin auf farblosen Phosphor.
- 6) Reaktion von Alkalihypophosphit mit Fettsäureanhydrid in einer Fettsäure.

Die Darstellungsmethode nach Royen und Kahl wurde verbessert durch Einschaltung einer Kühlfalle, um das leichtflüchtige Trimethylphosphit zurückzuhalten, da dieses das Verhältnis Phosphit zu Phosphin fälscht. Darstellungsversuche aus Aluminiumalkoholaten und farblosem Phosphor scheiterten jedoch. Ebenso gelang es nicht, aus rotem Phosphor mit Äthylendiamin das Polymerisat darzustellen.

In einer Vielzahl von Analysen wurde sodann die auffallende Ähnlichkeit der nach den verschiedensten Verfahren dargestellten amorphen Körper gezeigt. Es wurden quantitative P- und H-Bestimmungen durchgeführt, die Mittelwerte von $88,4 \pm 1,2$ % P und $1,0 \pm 0,3$ % H ergaben, was auf eine nicht ganz konstante Zusammensetzung dieser Substanz hindeutet.

Dann wurde die Oxydationszahl des Phosphors in diesem Polymerisat bestimmt durch Zersetzung des Körpers in Kalilauge und quantitative Analyse der Zersetzungsprodukte PH_3 , H_3PO_3 , H_2 und H_3PO_2 . Dabei wurde gefunden, daß aus dem Polymerisat teilweise eine aktivierte Form der unterphosphorigen Säure entsteht, die sofort weiter

zerfällt unter Bildung von Wasserstoff und Phosphit:



Unter Berücksichtigung dieser Sekundärreaktion wurde eine Oxydationszahl des Phosphors in dem amorphen Körper von $+ 0,03 \pm 0,09$ gefunden. Der theoretische Wert der Oxydationszahl des Phosphors wäre in HP_4OH null, in P_4OH $+0,25$ und in P_4O $+0,5$. Im Grenzfall käme also auf Grund der Oxydationszahl diesem Polymerisat die Zusammensetzung $(\text{HP}_4\text{OH})_n$ am nächsten. Daß der für diese Formel geforderte Wasserstoffgehalt von 1,4 % H praktisch nicht erreicht wird, dürfte daran liegen, daß sich die primär vorhandenen Ketten von $(\text{HP}_4\text{OH})_n$ zu einem kleinen Teil später unter Kondensation und Wasseraustritt vernetzen und so in der Summenformel weniger Wasserstoff und mehr Phosphor gefunden wird. Entsprechend wird der O-Gehalt niedrige

Bei der Elektrophorese und Elektrolyse wurde beobachtet, daß die rote Lösung des Polymerisates zur Anode wandert.

Von dem nach den verschiedenen Methoden dargestellten Polymerisat wurden sodann Infrarotspektren aufgenommen, die praktisch alle untereinander identisch sind und mehr oder weniger deutlich folgende Banden zeigen: P-H, P-OH, PO, P-O-P und P-P.

Schließlich wurde ein neuer Reaktionsmechanismus aufgestellt, der die Weiterzersetzung des Polymerisates in alkoholischer Lösung, die Natriumalkoholat enthält, in Phosphin und den Ester der Alkylphosphonsäure erklärt.

Die Bildung des Polymerisates aus Hypophosphit und Essigsäureanhydrid wurde durch Disproportionierung des Anhydrids der unterphosphorigen Säure gedeutet.

Wie die quantitativen P- und H-Analysen, die Bestimmungen der Oxydationszahl des Phosphors in dieser Substanz sowie die Infrarotspektren beweisen, bestehen zwischen den nach den verschiedensten Methoden hergestellten Polymerisaten keine merklichen Unterschiede

in der Zusammensetzung und im Aufbau. Die Analysen der Substanzen deuten jedoch darauf hin, daß der Kondensationsgrad je nach den Herstellungsbedingungen schwankt. Das Polymerisat erreicht also nur im Grenzfall die Zusammensetzung $(\text{HP}_4\text{OH})_n$. Durch Wasseraustritt sind der H- und der O-Gehalt etwas niedriger, der P-Gehalt höher als für den Grenzfall zu erwarten wäre.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde auch die von Michaelis angegebene Darstellungsmethode eines " P_4O " aus Hypophosphit und Essigsäureanhydrid verbessert. Durch eine Reihe von Analysen wurde belegt, daß es sich dabei nicht um das von Michaelis formulierte P_4O handeln kann, sondern daß dieser Körper noch Wasserstoff enthält und sich in der Zusammensetzung, den Eigenschaften und dem Infrarotspektrum nicht von den nach anderen Verfahren dargestellten Polymerisaten der Grenzformel $(\text{HP}_4\text{OH})_n$ unterscheidet.

Literaturverzeichnis
=====

- 1) Le Verrier Liebigs Ann. Ch. 27, 167 (1838)
- 2) A. Gautier Compt. rend. hebdom. Acad. Sci.
76, 49 und 173 (1873)
- 3) E. Reinitzer u. Goldschmidt Chem. Ber. 13, 847 (1880)
- 4) D.L. Chapman u. Lidbury J.chem.Soc. (London) 75, 973 (1899)
- 5) B. Franke J.prakt.Chemie 35, 341 (1887)
- 6) A. Michaelis u. Pitsch Liebigs Ann. Ch. 310, 45 (1900)
- 7) A. Michaelis u. Arend Liebigs Ann. Ch. 314, 259 (1901)
- 8) A. Michaelis u. Arend Liebigs Ann. Ch. 325, 361 (1902)
- 9) H. Harnisch Z.f.anorg.allg.Ch. 300, 261 (1959)
- 10) H. Burgess u. Chapman J.chem.Soc. (London) 79, 1235 (1901)
- 11) J. Goubeau u. Schulz Z.f.anorg.allg.Ch. 294, 224 (1958)
- 12) F. Kasperek Monatsh. 94, (5) 909 (1963)
- 13) P. Royen u. Kahl Dissertation an der Universität
Frankfurt a. M. 1960
- 14) H. Krebs Angew. Chem. 65, 293 (1953)
- 15) R. Schenck Ber.deutsch.ch.Ges. 36, 981 (1903)
- 16) P. Royen Z.f.anorg.Ch. 235, 324 (1938)
- 17) F. W. Küster, A. Thiel, Logarithmische Rechentafeln,
K. Fischbeck Berlin 1956.
- 18) E. Wiberg Z.f.anorg.allg.Ch. 308, 352 (1961)
- 19) L. Horner u. Beck Chem. Ber. 94, 1317 (1916)
- 20) H. Lux Anorganische chemische Experimentierkunst, Leipzig 1959, S.340
- 21) Deutsches Bundespatent Nr. 869 052 (1953)
- 22) Deutsches Bundespatent Nr. 965 634 (1955)
- 23) M. Schütze Angew.Chem. 70, 697 (1958)
- 24) Houben-Weyl Methoden d. org. Chemie, Bd. 1,
Tl. 2, S. 249, 330, 651 (1959)
- 25) H. Lund u. Bjerrum Chem. Ber. 64b, 210, (1931)
- 26) E. Zintl u. Kohn Chem. Ber. 61, 189 (1928)
- 27) E. Zintl, Goubeau Z.phys.Ch. A 154, 21 (1931)
- 28) G. Brauer Handb. d. präp. anorg. Ch. 731 (1954)

- 29) K. Beyer Z. anorg. Ch. 250, 312 (1943)
- 30) R.T. Jones u. Swift Analyt.Chem. 25, 1272 (1953)
- 31) Gattermann u. Wieland Die Praxis d. org.Chemikers (1961)
- 32) E. Lassner, Püschel Z.f.analyt. Chem. 170, 412 (1959)
u. Scharf
- 33) G. Fenner Naturwissensch. 19, 310 (1931)
- 34) Th. Wieland u. E. Naturwissensch. 35, 29 (1948)
3 Fischer
- 35) D.E.C. Corbridge u. J.Chem.Soc. 1954 493 u. 4555
Lowe
- 36) K. Nakanishi Infrared Absorption Spectroscopy,
San Francisco 1962
- 37) K. Nakamoto Infrared Spectra of Inorganic and
Coordination Compounds, New York 1963
- 38) A. D. Cross Introduction to Practical Infrared
Spectroscopy, London 1960
- 39) A. Mutschin u. Z.f.analyt.Chem. 156, 241 (1957)
Maennchen und ebenda 160, 81 (1958)
- 40) H.A. Szymanski Progress in Infrared Spectroscopy,
New York 1962
- 41) A. Stock Ber. 42, 2839 (1909)
- 42) P. Royen Z.anorg.allg.Ch. 229, 377 (1936)
- 43) A. Sieverts u. Z.anorg.Ch. 76, 10 (1912)
Loessner
- 44) Van Wazer Phosphorus and its Compounds, Vol.1,
New York 1958, S. 187, 356, 363/367.
- 45) Gmelin Handbuch "Phosphor", Teil B,
S. 263/270. Weinheim 1965
- 46) K. Zagvozdkin, Zhurnal fiz. Chim. 14, 505 (1940)
N. Barilko
- 47) F.S. Dainton, Trans. Faraday Soc. 46, 629 (1950)
H.M. Kimberley

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. P. Royen, danke ich für die vielen Ratschläge und Anregungen, die mir erst die Durchführung dieser Arbeit ermöglichten.

Herrn Dr. W. Sterzel danke ich für die Anfertigung der Infrarotspektren.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie (Verband der chemischen Industrie e. V.) danke ich für die Bereitstellung von Forschungsmitteln.

Lebenslauf

Am 7. April 1935 wurde ich, Wolfgang Michel, in Troppau (Sudeten) als Sohn des Studienrates Dr. phil. Erich Michel und seiner Ehefrau Frieda, geb. Palme, geboren.

Bis 1945 besuchte ich die Volksschule in Troppau, darauf nach mehrmaligen, durch die Nachkriegsereignisse bedingten Unterbrechungen die Zentralschule und die Oberschule in Sangerhausen (Sachsen-Anhalt). 1953 trat ich in die Ulrich von Hutten-Schule in Schlüchtern (Hessen) ein und legte dort im März 1954 die Reifeprüfung ab.

Im Sommersemester 1954 begann ich an der Universität Frankfurt am Main mit dem Studium der Chemie. Im Sommersemester 1958 bestand ich die Diplomchemiker-Vorprüfung und im November 1961 die mündliche Diplomchemiker-Hauptprüfung.

Unter der Anleitung von Herrn Professor Dr. P. Royen fertigte ich im Institut für Anorganische Chemie von November 1961 bis Januar 1963 eine Diplomarbeit über "Quantitative Analysen eines amorphen Phosphorkörpers der Grenzformel $(\text{HP}_4\text{OH})_n$ " an. Von Februar 1962 bis Februar 1965 war ich im Institut für Anorganische Chemie als wissenschaftliche Hilfskraft beschäftigt.

Seit August 1962 bin ich verheiratet.

Von Februar 1963 bis zum Wintersemester 1964/65 führte ich die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Untersuchungen durch.

Seit März 1965 bin ich im Gmelin-Institut für Anorganische Chemie und Grenzgebiete in der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Gmelin-Handbuch tätig.

